
This is the **published version** of the bachelor thesis:

Tortosa Valdés, Carles; Navarro, Marina, dir.; Esquivel Bojorquez, Juan Pablo, dir. Estudi i caracterització d'una bateria de flux per evaporació. 2020. 63 pag. (1281 Grau en Física)

This version is available at <https://ddd.uab.cat/record/240647>

under the terms of the  license



Universitat Autònoma de Barcelona
Facultat de Ciències - Departament de Física
Treball de Final de Grau en Física

Estudi i caracterització d'una bateria de flux per evaporació

Carles Tortosa Valdés



Setembre 2020
Direcció: Marina Navarro - Juan Pablo Esquivel

Resum

La magnitud dels residus d'aparells elèctrics i electrònics s'ha disparat de forma alarmant en les últimes dècades. És necessari canviar urgentment el model d'economia lineal actual a un d'economia circular. A tal fi, els dispositius utilitzats han de ser reciclables, reutilitzables, biodegradables i eficients. En aquest treball s'estudiaran alguns dels paràmetres per optimitzar un prototip de bateria primària orgànica redox i biodegradable basada en paper. Aquesta línia d'investigació fou oberta pel grup de recerca SPEED, el qual ja ha dut a terme anteriorment la tasca de idear dos dispositius, concretament bateries primàries, que continguin les característiques esmentades. Les dues bateries anteriors funcionen per flux capil·lar en paper, mentre que la innovació d'aquesta nova bateria és que funciona per flux d'evaporació. Arrel d'això, en aquest treball s'ha caracteritzat el flux per evaporació, tant del propi dispositiu com de les espècies redox que conformen la bateria. A fi de minimitzar el malbaratament de materials, s'ha comprovat que el règim de flux capil·lar es pot mantindre a base de renovar absorbents. També s'ha estudiat quina configuració interna, entre els substrats conductors d'espècies i els elèctrodes, proporciona un millor funcionament de la bateria, augmentant l'alçada del pont salí. Finalment s'ha estudiat la degradació temporal de les espècies redox que conformen la bateria, a fi de conèixer-ne el seu comportament. Roman encara el prototipatge final de la bateria, treball futur que permetria posar en circulació un nou dispositiu biodegradable, sostenible, orgànic i ètic.

Esbós del treball

Capítol 1. Introducció

Resum de la situació actual global mundial dels residus electrònics, les mesures aplicades, i l'enfocament del grup de recerca SPEED per millorar-ho, junt amb els objectius primaris i secundaris del treball.

Capítol 2. Fonaments Teòrics

Presentació i explicació de la base teòrica sobre la que es construeix el treball, tant per la vessant de microfluídica com la d'electroquímica.

Capítol 3. Metodologia Experimental

Explicació del disseny i les tècniques utilitzats per analitzar l'efecte en el funcionament de la bateria dels diferents paràmetres estudiats en aquest treball.

Capítol 4. Resultats i Discussió

Presentació i anàlisi de les dades obtingudes durant el treball, mitjançant l'aplicació de les tècniques esmentades anteriorment. Es valoren quins paràmetres s'han de designar per a obtenir l'execució desitjada de la bateria, específica per a cada aplicació.

Capítol 5. Conclusions

Cloenda del treball i síntesi de les valoracions, alhora que s'analitzen els objectius aconseguits i es presenta el treball futur que roman per fer.

Apèndixs

Apèndix A. Economia circular

Expansió del concepte d'economia circular en forma d'esquema detallat.

Apèndix B. Antecedents del treball

Expansió de la presentació de la línia d'investigació encara oberta del grup de recerca SPEED, de la que parteix aquest treball.

Apèndix C. Electroquímica

Expansió del Capítol 2 on s'expliquen la dinàmica electroquímica i els diferents règims de descàrrega d'una bateria.

Apèndix D. Muntatge

Expansió del Capítol 3 on s'aprofundeix en l'explicació del muntatge intern de la bateria.

Apèndix E. Cel·la Electroquímica

Expansió dels Capítols 3 i 4 on s'aprofundeix en el mètode tàcit de mesura de la cel·la i es presenten les voltamperometries complertes de les espècies.

Apèndix F. Caracterització del flux per evaporació

Expansió del Capítol 4 on es mostra part del processament de dades a fi de caracteritzar el flux per evaporació.

Apèndix G. Procés de neutralització dels electròlits

Expansió del Capítol 4 on es mostra un possible indicatiu de la migració de reactius dins dels elèctrodes.

Taula de continguts

Resum	i
Esbós del treball	iii
1 Introducció	1
2 Fonaments Teòrics	5
2.1 Microfluídica	5
2.1.1 Flux Capil·lar: Forces de Cohesió i Adhesió	6
2.1.2 Flux per Evaporació	7
2.2 Electroquímica	9
2.2.1 Cel·la Electroquímica	10
2.2.2 Construcció d'una cel·la electroquímica galvànica	11
3 Metodologia Experimental	13
3.1 Disseny del dispositiu	13
3.2 Caracterització del dispositiu	14
3.2.1 Estudi microfluídic	14
3.2.2 Estudi electroquímic	15
4 Resultats i Discussió	19
4.1 Microfluídica	19
4.2 Electroquímica	22
4.2.1 Règim de flux capil·lar	22
4.2.2 Estudi pila règim de flux d'evap.	23
4.2.3 Evolució temporal dels reactius	26
5 Conclusions	27
Apèndixs	29
A Economia circular	31

B	Antecedents del treball	33
C	Electroquímica	35
C.1	Densitat de corrent	35
C.2	Descàrrega d'una bateria	35
D	Muntatge	37
E	Cel·la Electroquímica	39
E.1	Mesura	39
E.2	CV	40
F	Caracterització del flux per evaporació	41
G	Procés de neutralització dels electròlits	43

Capítol 1

Introducció

Des dels inicis de l'electrònica domèstica fins als dispositius intel·ligents d'avui en dia (de l'anglès *smart systems*), l'ús dels dispositius electrònics ha augmentat de forma exponencial. A mesura que les economies, la demanda i la innovació tecnològica proliferen, i els costos de producció i distribució baixen, el nombre de dispositius en circulació és cada cop major, i com a conseqüència, la quantitat i complexitat dels residus [1].

En les últimes dècades, la problemàtica dels residus d'aparells elèctrics i electrònics (RAEE)¹ ha augmentat de forma alarmant; tant per la seva quantitat, com per l'alt contingut de substàncies tòxiques, els materials valuosos que s'hi malbaraten i, en general, la mala gestió que se'n fa [2]. Des del seu abandonament en abocadors fins a l'exportació de milers de tones de residus a altres països de Àfrica i Àsia [2], principalment Xina, Nigèria, Ghana i Sud-Àfrica, on van a parar el 80% dels residus electrònics generats als països desenvolupats. A més, exportats la majoria de forma il·legal i sense cap mena de protocols sanitaris, aquest residus amenacen la salut de poblacions precaritzades, l'activitat econòmica principal de les quals depèn d'això [1, 6, 7]. La seva perillositat radica en la composició: s'estima que un 2.7% en són substàncies tòxiques, tals com plom, cadmi, mercuri i arsènic. D'altra banda, s'hi malbarata una quantitat ingent de materials valuosos ² com or, coure, alumini o ferro (els quals en conformen fins a un 60% [1, 2]).

Per tal de prevenir tot això, l'any 1989 s'establí la Convenció de Basilea, en un primer intent de frenar el flux de residus electrònics dels països desenvolupats als països en vies de desenvolupament, prohibint l'exportació no notificada per al reciclatge de residus electrònics. Però no fou suficient, doncs s'exportaven residus suposadament per al reciclatge, però romanien mal gestionats [16].

El 1995, el conjunt de països i associacions que consideraren que la Convenció de Basi-

¹De anglès *Waste of Electrical and Electronic Equipment* - *WEEE* o, sinònimament, *E-Waste*.

²S'estima que, el 2019, el valor material de tots els dispositius usats globalment arribà als 62.5 milers de milions de dòlars [8].

lea era insuficient, presentaren una esmena a la primera convenció, per tal de prohibir definitivament que els països desenvolupats poguessin exportar residus electrònics a països en vies de desenvolupament; però no entrà en vigor fins el 2019 [11, 20].

Per altra part, l'any 2004 s'implementà, des de la Unió Europea, la Directiva 2002/96/EC en Residus d'Aparells Elèctrics i Electrònics (de l'anglès *WEEE Directive*) i la Directiva 2002/95/EC de Restricció en l'ús de Substàncies Perilloses en aparells elèctrics i electrònics (de l'anglès *RoHS - Restriction of Hazardous Substances - Directive*), en un intent de no augmentar la quantitat de residus electrònics en circulació i promoure el reciclatge i la reutilització [12–15]. A tals efectes, la Directiva 2002/96/EC RAEE consistia en la creació d'espais de retorn de residus electrònics per part de la població sense cap mena de cost; d'altra banda, la Directiva 2002/95/EC RoHS restringia l'ús de metalls pesats i substàncies perilloses per la salut en la fabricació d'aparells electrònics [7].

Tot i això, el flux de residus electrònics dels països desenvolupats cap als països en vies de desenvolupament segueix sent altíssim³, ja que la seva generació també ho és. S'estima que el 2016 es van generar fins a 44.7 *Mt* a nivell mundial, de les quals només un 20% es documentà i reciclà correctament [3]. El 2019, aquesta quantitat augmentà fins a 53.6 *Mt* de RAEE a nivell mundial [4]. És per això que la necessitat de reduir els RAEE és més imperativa que mai, doncs es preveu que la quantitat n'arribi a les 74 *Mt* anuals el 2030 i, si no es controla, a 120 *Mt* el 2050 [8].

Un dels RAEE més contaminant i perniciosos és el de les piles i bateries: per l'alt contingut de substàncies tòxiques, com cobalt, níquel, liti o manganès; el seu difícil reciclatge (requereix unes infraestructures sofisticades i costoses, i un procés de gran magnitud energètica); i l'ús massiu que se'n fa globalment [29]. El 2018 es van vendre a la Unió Europea 191 *kt* de bateries portàtils, de les quals un 75% són primàries i un 25% secundàries, estimant-se que només un 47.5% del total es va recollir per al seu reciclatge [35]. Quan no es reciclen correctament alliberen una gran quantitat de substàncies tòxiques, a l'aire i al subsòl, contaminant els medis a partir dels quals ens nodrim: aquestes toxines entren a les cadenes alimentàries generals, arribant finalment als humans [1].

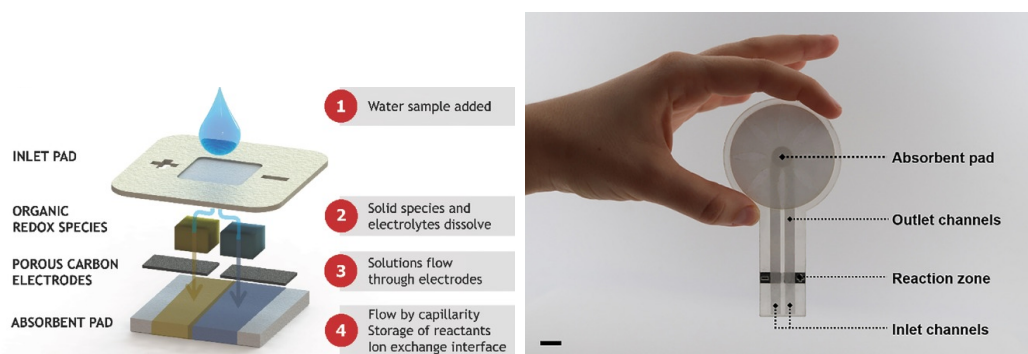
Dins d'aquest context, el concepte d'economia circular es presenta com una via imperativa de desenvolupament: un nou model econòmic que busca mantenir els materials, els productes i els seus components en processos circulars, mitjançant els quals poden ser reintegrats a la cadena de valor un cop esgotada la seva vida útil. És un model regenerador per definició: des del disseny i concepció del producte o servei ja es té en compte el seu cicle de vida, pensant-lo en el caràcter circular del sistema. L'objectiu és maximitzar l'aprofitament dels recursos i minimitzar la generació de residus no

³Per exemple, durant 2016-2017 més d'un 70% de les importacions de residus electrònics de Nigèria foren de països desenvolupats [6]; de la Xina i la Índia no hi ha dades actuals oficials, però segueixen essent els principals importadors de RAEE a nivell mundial [5].

aprofitables ⁴ [30].

L'objectiu del grup de recerca SPEED de l'Institut de Microelectrònica de Barcelona, IMB-CNM (CSIC), el grup dins del qual s'ha dut a terme aquest treball, és crear bateries alineades amb el concepte d'economia circular, pensades des de l'inici per a l'aplicació que tindran i com es tancarà el seu cicle de vida. A partir de materials sostenibles i biodegradables, un disseny eficient i específic per a cada aplicació, i processos de fabricació de baix cost energètic i baix impacte ambiental, es vol aconseguir un producte capaç de substituir poc a poc les bateries tradicionals.

En treballs anteriors del grup [9, 10] s'ha desenvolupat aquesta idea, obtenint dos prototips de bateries primàries orgàniques redox (*reducció-oxidació*) basades en paper (Figura 1.1).



(a) Primer dispositiu, esquema del funcionament.

(b) Segon dispositiu, fotografia esquemàtica. Barra d'escala = 1 cm.

Figura 1.1: Disseny de les bateries primàries portables orgàniques basades en paper desenvolupades pel grup de recerca SPEED. Font: Esquivel *et al.* [9, 10].

El primer dispositiu (Figura 1.1a), anomenat PowerPAD (de l'anglès *Power: Portable And Disposable*), consisteix en una bateria primària orgànica biodegradable de fluxos verticals per capil·laritat, la potència i eficiència de la qual són suficients per a alimentar un dispositiu portàtil de mesura del pH de l'aigua. El segon (Figura 1.1b) és també una bateria primària orgànica, però de flux capil·lar lateral i quasiestàtic, fet que augmenta l'eficiència i la potència de la bateria. El principal inconvenient d'aquest dos prototips és el temps de funcionament: el dispositiu PowerPAD en uns pocs minuts el veu minvat, tot i seguir activa; mentre que el de la bateria de flux horitzontal, tot i que s'incrementa, és d'uns 20 minuts en els millors dels casos, a causa de les restriccions del disseny.

Per tal d'abastar més aplicacions, el grup ha ideat un dispositiu que funcioni per evaporació, per tal que el seu temps d'ús s'ampliï fins a diverses hores, o dies. En una línia d'investigació encara oberta, es comprovà que, efectivament, la idea d'una

⁴Per més detall veure Apèndix A, Figura A.1

bateria per evaporació era viable i possible (Apèndix B, Figura (B.1)). La seva aplicació, en principi, seria l'alimentació de sensors i actuadors, per agricultura de precisió en zones remotes on, donada la seva biodegradació, es podria descartar al propi medi sense problemes, degradant-se naturalment i actuant inclús com a adob.

Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar els diferents paràmetres i variables que afecten i caracteritzen el funcionament d'aquesta bateria i optimitzar-la segons el règim de funcionament (per capil·laritat o per evaporació), cosa que s'aconseguirà amb la consecució dels següents objectius secundaris:

- El primer pas en aquest treball serà estudiar el flux per evaporació⁵, veure quins paràmetres ambientals el regulen i com estimar-lo sense mesurar-lo *in-situ*. També s'estudiarà l'efecte de la orientació de la bateria i dels electròlits en el flux per evaporació.
- En segon lloc, es presentarà el funcionament de la bateria i els paràmetres que en regulen el potencial i intensitat resultants. S'estudiarà com varia la potència de la bateria en funció de l'alçada del pont salí, doncs en ser aquest el canal de tancament del circuit i d'intercanvi de càrrega, es vol comprovar si, en poder contenir més línies de camp elèctric, proporcionarà una intensitat de corrent major. Es farà un estudi a nivell de flux capil·lar i un altre de flux d'evaporació, aquest últim de forma tant discreta com contínua. També es provarà si l'absorbent principal del dispositiu pot ésser reemplaçat, actuant com a consumible, a fi d'allargar el temps de funcionament òptim de la bateria.
- Finalment, s'analitzaran les reaccions de semicel·la a fi d'estudiar la degradació temporal de les espècies redox utilitzades en la bateria, per saber com evoluciona la seva activitat electroquímica.

⁵En treballs anteriors del grup, ja es va estudiar el flux capil·lar amb profunditat [10]

Capítol 2

Fonaments Teòrics

El dispositiu que s'optimitza al llarg d'aquest treball és una bateria primària orgànica redox basada en paper que funciona per flux d'evaporació. Això implica que té dues parts fonamentals: la microfluídica, que regeix el flux dels reactius i depèn del tipus de paper, el disseny geomètric i les condicions ambientals; i l'electroquímica, la qual està supeditada als fluxos microfluídics, al disseny estructural dels elèctrodes i la zona de reacció, i als reactius.

2.1 Microfluídica

L'emergència dels primers dispositius microfluídics data del 1979, quan un cromatògraf de gas miniaturitzat fou construït en una oblia de silici [17]. A partir d'aleshores, durant la dècada de 1990, s'investigà la microfluídica com a possible camp per la creació de dispositius de detecció química i/o biològica, però sorgiren diversos problemes. Per una banda, l'alt cost dels substrats i dels materials de regulació del flux, com les bombes o les unitats de control de la pressió, les quals requerien un altíssim grau de precisió. D'altra banda, la miniaturització es dificultava per l'aparició de bombolles dins dels canals de circulació del fluid, les quals es veien afectades per forces de capil·laritat, junt amb el fluid, dificultant tant els fluxos estables com la homogeneïtat.

Com a solució a aquests problemes, l'any 2007 es presentà el primer dispositiu d'anàlisi microfluídic basat en paper (en anglès, "*Microfluidic Paper-based Analytical Device* - μ PAD) [19]; un dispositiu que, donada la naturalesa dels materials i la tècnica de muntatge, resultà ser barat, petit i portable. En comparació amb els substrats tradicionals, el paper oferia abundància, lleugeresa, flexibilitat i biodegradabilitat; simultanis al seu baix cost d'obtenció i manipulació [18].

Gràcies a la seva estructura microscòpica de fibres superposades i encreuades, el paper conté una gran quantitat de canals per on poden fluir les substàncies, les quals

a través de forces electrostàtiques de capil·laritat són impel·lides i conduïdes a través del substrat. Aquestes forces de capil·laritat són claus per la substitució de bombes i unitats de control de pressió per paper, doncs el propi substrat actua com a motor i com a medi, resolent de forma elegant i senzilla la majoria de problemes de la microfluídica [21, 22].

Donat el disseny del dispositiu, depenent de les forces predominants que regeixen els fluxos dels reactius hi haurà dos règims de funcionament de la bateria, el capil·lar i el d'evaporació.

2.1.1 Flux Capil·lar: Forces de Cohesió i Adhesió

El flux capil·lar està conformat per l'acció de dues forces: adhesió, entre el substrat i el fluid; i cohesió, del fluid amb sí mateix. Aquestes forces apareixen per la interacció electrostàtica entre les molècules del fluid i les que l'envolten¹, siguin de la paret del substrat o del propi fluid, respectivament.

La força d'adhesió, per una banda, és la que arrossega el fluid a través del substrat (altrament dita, tensió superficial); mentre que la de cohesió, per l'altra, és la que manté unit el front amb la resta del fluid; alhora que disminueix la interfície líquid-gas, resultant en la absorció espontània del fluid per part del paper [21].

Pel que fa a la turbulència del flux, quan el substrat utilitzat és de cel·lulosa, o d'un tamany de porus similar (entre 1-10 μm), el nombre de Reynolds sol ser menor de 1, Eq. (2.1):

$$Re = \frac{\rho V \delta}{\mu} < 1 \quad (2.1)$$

On ρ és la densitat del fluid ($\frac{kg}{m^3}$); V la velocitat del fluid ($\frac{m}{s}$); δ la mida característica dels porus (m); i μ la viscositat dinàmica del fluid ($Pa \cdot s = \frac{N \cdot s}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s}$).

En ser $Re < 1$, el flux és de tipus laminar: les forces de viscositat són dominants, no hi ha turbulència ni desplaçament lateral del fluid, i la velocitat del fluid dependrà de l'equilibri entre les forces de capil·laritat (tensió superficial) i la resistència viscosa. En aquestes condicions, el flux longitudinal unidimensional en tires de paper, transversal a la gravetat i d'efectes inercials negligibles ($Re < 1$), ve determinat per la llei de Darcy [21] la qual es redueix a una relació lineal (Eq. (2.2)) entre el flux volumètric Q i el gradient de pressió ΔP al llarg de la longitud L de la tira de paper [23]; on κ és la permeabilitat del paper (m^2), A l'àrea transversal al flux, μ la viscositat dinàmica ($Pa \cdot s$).

¹Els fluids utilitzats en aquest treball són de base aquosa, cosa que facilita en gran mesura l'adhesió atractiva amb el substrat, que sol ser de cel·lulosa o fibra de vidre, a causa del dipol elèctric local que és cada molècula d'aigua.

$$Q = -\frac{\kappa A}{\mu L} \Delta P \quad (2.2)$$

El signe negatiu de l'Eq. (2.2) indica que el flux és de pressions altes a pressions baixes; situació en què la diferència de pressió és també negativa, donant lloc a un flux positiu.

A la Figura 2.1 es veu un esquema de les forces que entren en acció durant el flux capil·lar en una tira de medi porós: la força capil·lar (tensió superficial) depèn de la longitud del front; així doncs, en un absorbent lineal, la velocitat del flux decaurà proporcionalment a la raó entre la longitud del front i l'àrea recorreguda; *i.e.* mentre que la resistència viscosa creix, la força capil·lar es manté constant. Aquesta disminució es pot eliminar si el perímetre del front també augmenta: per exemple, en un absorbent circular es pot fer arribar el fluid pel centre i que s'expandeixi cap a les vores; el perímetre del front creixerà de igual forma que l'àrea, fent així que es mantingui un flux capil·lar de velocitat constant [10].

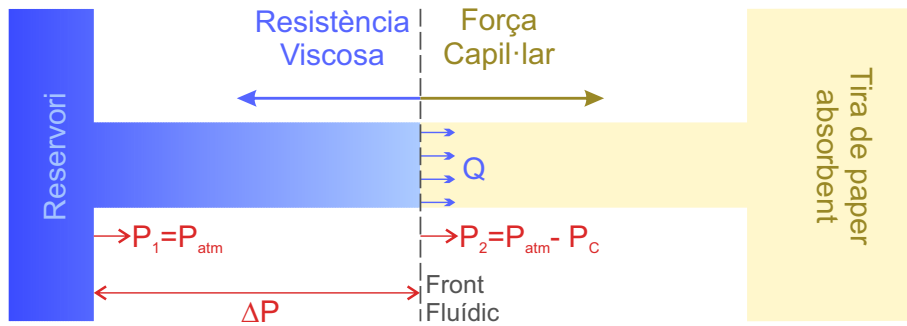


Figura 2.1: Esquema de les forces que intervenen en el flux capil·lar en una tira de medi porós [21].

2.1.2 Flux per Evaporació

L'evaporació és un fenomen d'equilibri termodinàmic entre un medi líquid i un medi gasós, en el qual intervenen diverses variables com la pressió, la humitat, les corrents d'aire, etc. El model emprat en aquest treball per determinar la taxa d'evaporació teòrica vindrà donat per l'Eq. (2.3) [24]:

$$Q_{Evap} = A\Theta(v)(H_{Sat} - H) \quad (2.3)$$

On:

Q_{Evap} : Taxa d'evaporació; quantitat de líquid evaporat per hora ($\frac{g}{h}$).

A : Àrea geomètrica de medi líquid en evaporació (m^2).

$\Theta(v)$: Coeficient d'evaporació, $\Theta(v) = 25 + 19v$, associat a les corrents d'aire per sobre de la superfície evaporant, on v n'és la velocitat $\left(\frac{m}{s}\right)$.

H_{Sat} : Humitat de saturació, a la mateixa temperatura que el líquid en evaporació $\left(\frac{g}{kg}\right)$, mesurada en grams de vapor per kilogram d'aire sec.

H : Humitat absoluta de l'aire $\left(\frac{g}{kg}\right)$, també mesurada en grams de vapor per kilogram d'aire sec.

Quan es manté l'àrea geomètrica constant i el medi líquid sense corrents d'aire superficials, el flux depèn únicament de les condicions ambientals de pressió, temperatura i humitat relativa. Donades unes certes pressió i temperatura, la humitat de l'aire vindrà determinada per l'equilibri termodinàmic entre les molècules de líquid i de gas. A cada temperatura, el fluid té associada una certa humitat de saturació, que és la quantitat màxima de líquid que pot evaporar-se en aquell volum sense perdre l'equilibri termodinàmic líquid-gas. A la Taula 2.1 es pot veure la correspondència entre T i H_{Sat} utilitzada per calcular la taxa d'evaporació teòrica que determina el flux intern del dispositiu en regim d'evaporació.

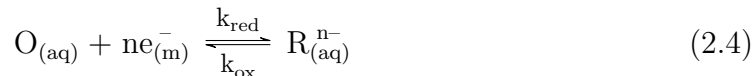
$T(^{\circ}C)$	$H_{Sat}(g/kg)$	$T(^{\circ}C)$	$H_{Sat}(g/kg)$
20	14,71365	26	21,37370
21	15,67268	27	22,71823
22	16,68828	28	24,13914
23	17,76261	29	25,64064
24	18,89972	30	27,22741
25	20,10201	31	28,90244

Taula 2.1: Equivalència entre la humitat de saturació de l'aigua ²corresponent a cada temperatura. Tots els valors a pressió atmosfèrica [32].

²S'han utilitzat els valors de la humitat de saturació de l'aigua com a referència perquè totes les dissolucions que s'han dut a terme en aquest treball són de base aquosa.

2.2 Electroquímica

Una reacció redox reversible s'escriu, de forma general, segons mostra l'Eq. (2.4):



on O i R són les formes oxidada i reduïda d'una parella redox en medi aquós; $ne_{(m)}^-$ el nombre d'electrons intercanviats³; k_{red} i k_{ox} les constants d'equilibri de les reaccions de reducció i oxidació, respectivament. El procés expressat en l'Eq. (2.4) implica una transferència de càrrega deguda a una diferència de potencial entre la interfície d'un elèctrode metàl·lic⁴, anomenat (m) i l'espècie en solució aquosa (aq).

El potencial d'equilibri (E_{eq}) establert en la interfície metall-dissolució ve donat per l'equació de Nernst (2.5) [25]:

$$E_{eq} = E_{(O/R)}^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad (2.5)$$

on $E_{(O/R)}^0$ és el potencial estàndard⁵ i a es l'activitat química de les espècies⁶; n és el nombre d'electrons intercanviats; T la temperatura, i F, R les constants de Faraday i dels gasos ideals, respectivament. Aquest potencial representa l'energia necessària per moure n mols de càrrega i també s'anomena OCP, de l'anglès *Open Circuit Potential*, i.e. Potencial de Circuit Obert.

En dinàmica electroquímica, en canvi, no tenim aquest equilibri: el reactiu arriba fins a la superfície de l'elèctrode per un procés de transport de massa, el qual es regeix per l'Eq.(2.6):

$$J_T = -D_i \nabla c_i - c_i \mu_i^c \frac{z_i}{|z_i|} \nabla \phi - c_i \frac{R^2}{8\xi} \nabla P = \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.6)$$

on J_T és el flux total; D_i el coeficient de difusió típic de cada espècie; c_i la concentració; μ_i la mobilitat de la càrrega; z_i el valor de la càrrega; ϕ el potencial elèctric; R la constant dels gasos ideals; ξ la viscositat del fluid; i P la pressió. Els tres termes de l'Eq. (2.6) corresponen a fluxos per difusió, migració i convecció, respectivament.

³És interessant remarcar que l'intercanvi d'electrons entre l'elèctrode i l'espècie té lloc mitjançant l'efecte túnel quàntic, entre la superfície de l'elèctrode i el reactiu que hi sigui proper, típicament a no més de 10 – 20 Å, ja que la proporció de l'efecte túnel decau considerablement amb la distància, doncs requereix del solapament de funcions d'ona quàntiques que descriguin els electrons en l'elèctrode i en l'espècie reactiva [25].

⁴Avui en dia, però, existeixen molt altres tipus d'elèctrodes no metàl·lics, basats en carboni, grafit, paper... [33, 34]

⁵ $E^0(O/R)$ Està definit com el potencial que sorgeix a la interfície de l'elèctrode a les condicions estàndard termodinàmiques, i.e. temperatura 25°C, pressió 1 atm i concentració 1M.

⁶L'activitat química es una mesura de la concentració efectiva de l'espècie. Es relaciona amb la concentració física a partir del coeficient d'activitat, $a_x = \gamma_x c_x$. Generalment el coeficient d'activitat tendeix a 1.

2.2.1 Cel·la Electroquímica

Per estudiar aquest procés de semicel·la, és necessari situar més elèctrodes en la dissolució, a part del que estudia la reacció (*elèctrode de treball, ET*), caldrà un que actuï com a referència de voltatge però que no reaccioni (*elèctrode de referència, ER*); i un altre que tanqui el circuit sense restringir el flux de càrrega (*elèctrode auxiliar, EA*). Connectats tots tres a un potenciostat, i submergits en una dissolució amb una parella redox, formen el que s'anomena una cel·la electroquímica de tres elèctrodes.

Segons si es vol estudiar l'equilibri electroquímic o la dinàmica electroquímica⁷ de la parella redox, s'utilitzen dues tècniques: la potenciometria a corrent nul·la i la voltamperometria. La primera consisteix en mesurar el potencial d'equilibri o OCP de la parella redox (respecte del ER), i la segona en aplicar un escombratge lineal de potencial a l'elèctrode de treball a una certa velocitat d'escombratge (V/s); i en registrar la corrent generada entre el EA i el ET. La representació de la corrent respecte del potencial és el que s'anomena "voltamperometria", la qual pot ser lineal (*Linear Sweep Voltammetry, LSV*) o cíclica (*Cyclic Voltametry, CV*) depenent si l'escombratge de potència es fa en un sentit o ambdós. Si en lloc d'un escombratge es fixa una intensitat constant i s'enregistra el potencial obtingut, es duu a terme una CronoPotenciometria (CP). Aquesta tècnica és útil per simular la resposta dels sistemes electroquímics en sotmetre'ls a un treball. La CV és la tècnica més utilitzada per adquirir informació qualitativa sobre les reaccions electroquímiques. Ofereix una ràpida identificació del rang de potencials redox on la reacció es favorable, proveint considerable informació sobre la termodinàmica i la cinètica de reaccions de transferència d'electrons. En aquest sentit, la CV ens indica si la parella redox que estem estudiant està conduïda per una reacció reversible (la ràtio de transferència d'electrons és major que la del transport de massa), quasi-reversible (la ràtio de transferència és similar a la del transport de massa) o irreversible (la ràtio és menor que la del transport de massa). Les Eqs. (2.7), (2.8) i (2.9) [25] són les tres equacions de Randles-Sevcik pel valor de la I_p segons el tipus de reacció. A la Figura 2.2 es veuen les tres formes típiques de les CV: la intensitat de pic (I_p) és important ja que, com s'observa a les equacions de Randles-Sevcik, està relacionat amb paràmetres que caracteritzen l'espècie d'estudi, com ara el coeficient de difusió D , la concentració C , o el nombre d'electrons transferits n .

$$I_p^{Rev} = \pm 0.446 n F A C \left(\frac{n F D \nu}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

$$I_p^{Quasi} = \pm (2.65 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

⁷Apèndix C.1.

$$I_p^{Irrev} = \pm 0.496(\alpha n')^{\frac{1}{2}} n F A C \left(\frac{F D \nu}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

on α és el coeficient de transferència ; A l'àrea geomètrica de l'elèctrode; ν la velocitat d'escombratge; T la temperatura i R, F les constants dels gasos ideals i de Faraday. El signe \pm indica si es tracta d'una oxidació o d'una reducció, respectivament.

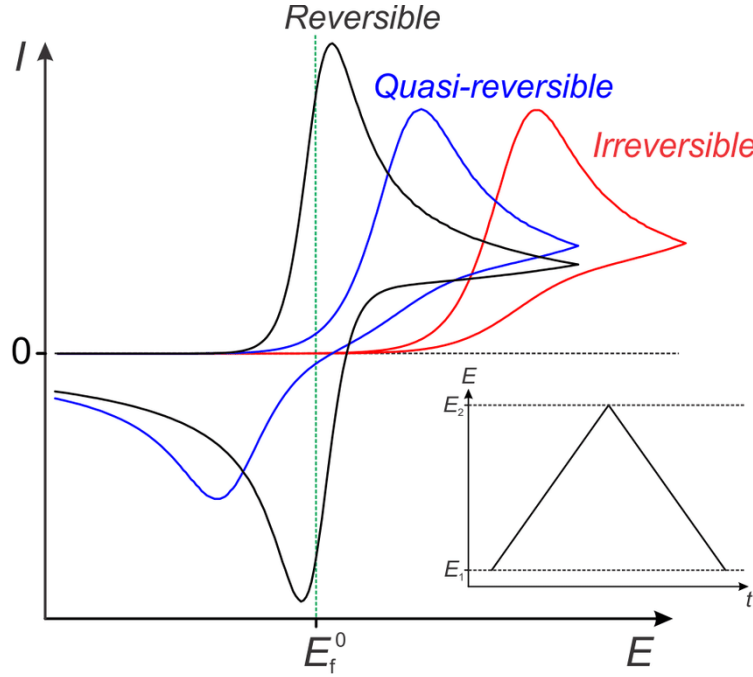


Figura 2.2: Els tres tipus de voltamperometries cícliques (CV) corresponents segons el tipus de reacció estudiada. Inset: la forma de la senyal d'escombratge de potencial aplicada en la tècnica de CV.

2.2.2 Construcció d'una cel·la electroquímica galvànica

Una cel·la galvànica, o pila, és un sistema de conversió que transforma l'energia química en energia elèctrica, de forma espontània. Per què aquesta reacció tingui lloc sense aportació energètica externa, la diferència entre l'OCP (E) de la parella redox que es redueix (espècie catòdica) i el de la que s'oxida (espècie anòdica) ha de ser $E_{Cel·la\ Galvànica} > 0V$ (Eq. (2.10) i Figura 2.3):

$$E_{Cel·la\ Galvànica} = E_{Catòdica} - E_{Anòdica} \quad (2.10)$$

A la pràctica, pel potencial de treball de la cel·la sempre s'obté un potencial menor que el teòric, doncs hi ha diverses fonts de pèrdua d'energia⁸.

⁸Descàrrega d'una bateria i diferents règims de comportament causats per aquests diversos tipus de pèrdues a la Figura (C.1) de l'Apèndix C.2.

La selecció d'espècies utilitzada en la construcció de la pila o bateria dóna lloc a dos tipus diferents d'aquestes: les primàries, formades per una o més espècies irreversibles, no són recarregables, doncs només s'hi permet la reacció en un sentit; i les secundàries, formades per dos espècies reversibles o quasi-reversibles, són recarregables, doncs permeten els dos sentits de reacció.

El dispositiu estudiat en aquest treball és el que s'anomena en anglès una *Paper-Based Redox Flow Battery*, *i.e.* una bateria redox basada en flux capil·lar en paper, a cavall entre una bateria redox i una cel·la de combustible. Per una banda, és una bateria redox perquè les reaccions són espontànies i no necessiten catalitzador. Per l'altra, és una cel·la de combustible perquè els elèctrodes no es consumeixen, desacoblant d'aquesta manera la potència de l'energia, essent la primera proporcional a l'àrea electròdica; i la segona a la quantitat de reactius emmagatzemats externament.

Les espècies electroquímicament actives utilitzades per a aquesta bateria ja s'han fet servir en treballs anteriors del grup [9,10]. Són la hidroquinona àcid sulfònic, H_2BQS , i la p-benzoquinona, pBQ. Aquestes espècies compleixen els requisits de biodegradació i sostenibilitat. El principi de funcionament de les bateries amb aquesta química redox es basa en extreure el pH entre l'espècie anòdica i catòdica; és per això que com a electròlits s'utilitzen hidròxid de potassi i àcid oxàlic, respectivament. Gràcies això s'aconsegueix un potencial de circuit obert de 0,75V (Figura 2.3).

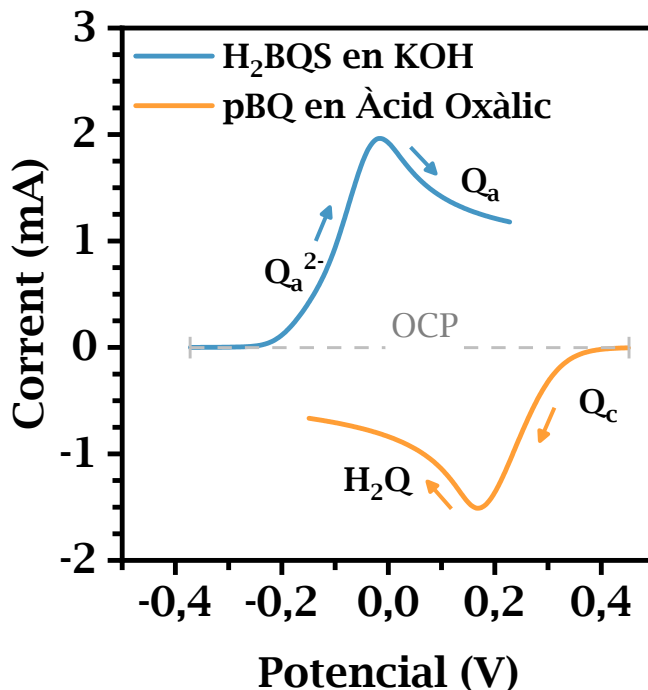


Figura 2.3: Voltamperometries lineals de les espècies redox amb els corresponents electròlits utilitzades en aquest treball, on Q_a és l'espècie anòdica i Q_c l'espècie catòdica.

Capítol 3

Metodologia Experimental

3.1 Disseny del dispositiu

La plataforma electroquímica de proves (Figura 3.1) està dissenyada i construïda per superposició de capes. Com s'hi pot observar la plataforma té dos canals d'entrada, un per l'espècie anòdica (H_2BQS 100mM) i un per la catòdica (pBQ 100mM), compostos de fibra de vidre Standard 14. Es posen en contacte entre ells per sota dels elèctrodes, actuant com a pont salí en proporcionar un canal d'intercanvi i compensació de càrrega. A continuació les espècies flueixen a través dels elèctrodes, compostos de paper de carboni Toray 090, on tenen lloc les reaccions redox i s'extrau l'energia electroquímica. Els productes de les reaccions son absorbits pels canals de sortida, compostos de paper de cromatografia Grau 1CHR. Mantenen un flux per convecció a la zona dels elèctrodes per tal que la cel·la galvànica no pateixi restricció de reactius en el seu funcionament. Finalment els canals de sortida desemboquen al centre d'un absorbent gran i circular, compost del mateix paper, de dues cares. Absorbeix els reactius pel centre i flueixen cap a les vores, obtenint un flux capil·lar constant. Quan l'absorbent està saturat, es transeix cap al règim per evaporació, essent aquest substrat la zona d'evaporació i la seva àrea geomètrica el paràmetre utilitzat en el model teòric.

Els materials utilitzats per muntar les plataformes¹ (Figura 3.2) són: PMMA (polímers metil-metacrilats) i adhesiu acrílic Acrifix 1R 0192 Evonik per muntar l'estructura base i les cubetes; PSA (*Pressure Sensitive Adhesive*) per subjectar i compensar les diferents altures dels papers; i pins metàl·lics per alinear els PSA en els PMMA i assegurar la reproductibilitat del muntatge.

Tots els reactius comprats a Sigma Aldrich, St Louis, Missouri, US. Papers a GE Healthcare Life Sciences Whatman, Pittsburgh, PA, US. PSA a Adhesives Research, Glen Rock, PA, US.

¹A l'Apèndix D s'explica amb més profunditat el procés de muntatge.

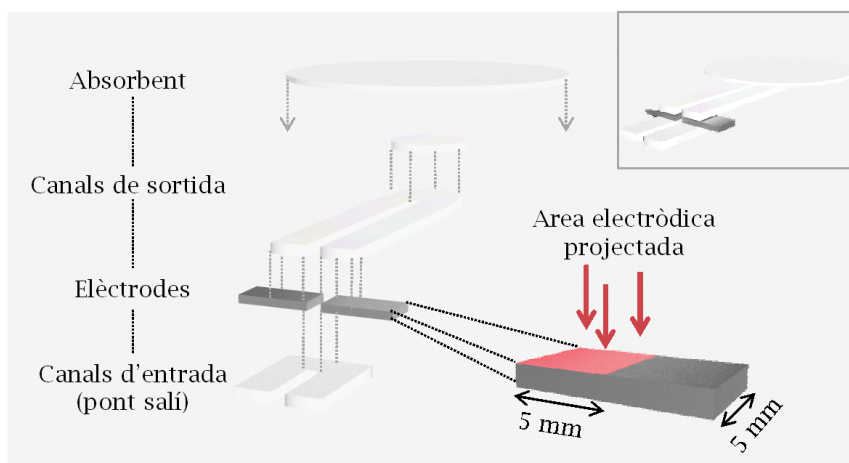


Figura 3.1: Esquema del disseny de la plataforma bicanal.

En funció del nombre de canals d'entrada/sortida, es diferencien dos tipus de plataformes de proves: monocanal i bicanal. L'objectiu d'aquesta distinció és simplificar el muntatge a fi d'estalviar temps i materials durant l'estudi microfluídic.

3.2 Caracterització del dispositiu

3.2.1 Estudi microfluídic

El muntatge experimental utilitzat per a estudiar la microfluídica del sistema es pot observar a la Figura 3.2. El flux d'evaporació experimental es calcula a partir de l'enregistrament de la disminució del volum del líquid a la cubeta de la plataforma de proves monocanal. Amb l'objectiu de facilitar la visualització del front s'utilitza una dissolució de colorant blau Erioglaucine disodium salt (EG), $100mM$, i el paper mil·limetrat situat a la part frontal del muntatge com a referència d'escala. Una càmera Logitech (HD Pro Webcam C920) controlada a partir del programa SkyStudio Pro, de llicència pública, s'utilitza per fotografiar l'evolució de l'alçada del front cada 30 minuts, durant un temps total de 20 hores. Un cop passen les $\sim 20h$ es comprova si hi ha hagut incidents; si es veuen vessaments o un funcionament incorrecte de la plataforma, es descarten les mesures posteriors al moment de l'incident. Les fotografies s'analitzen amb el programa ImageJ, també de llicència pública i gratuït. Es mesura l'alçada de líquid restant en la cubeta a cada hora, es multiplica per l'àrea de la cubeta (que són $900mm^2$ en el cas del monocanal i $375mm^2$ /cubeta en el cas del bicanal), es resta respecte del volum inicial i es fa una regressió lineal, obtenint així el flux experimental mitjà d'evaporació. Aquest experiment es repeteix com a mínim dues vegades més, per tal de tenir una repetició mínima de $n = 3$ i assegurar la reproductibilitat dels resultats. També es disposa d'un sensor ambiental, ALPS

Sensor IoT Network Smart Module, amb el qual s'obtenen les dades de temperatura, pressió i humitat relativa. Amb aquestes dades i el model de l'Eq.(2.3) es calcula el flux teòric i compara amb l'experimental.

Amb aquest procediment experimental s'analitzen els efectes en el flux per evaporació arran del canvis de disseny que es duren a terme per optimitzar el dispositiu. Partint d'una plataforma bicanal, horitzontal i de dues cares, es realitza una validació prèvia amb la plataforma monocanal. A continuació s'estudia l'efecte de dues variables que afecten al funcionament de la bateria amb la plataforma monocanal: en primer lloc es proven dues orientacions oposades, vertical i horitzontal, analitzant si el flux d'evaporació canvia en funció de la orientació del dispositiu monocanal. En segon lloc, es munten dos monocanals verticals alhora (Figura 3.2.a) per estudiar com és el flux d'evaporació en funció de les espècies redox utilitzades per la bateria respecte del flux d'evaporació del colorant EG, que actua com a referència.

3.2.2 Estudi electroquímic

Cel·la galvànica

Per fer mesures electroquímiques de la plataforma bicanal, un cop està muntada i amb els reactius preparats, es connecta mitjançant unes pinces a un potenciostat, anomenat DropSens μ Stat400 Bipotenciostat/Galvanostat, i controlat pel programa DropView 8400, ambdós comprats a DropSens S.L., Astúries, Espanya.

Amb aquesta configuració (Figura 3.2.b) s'apliquen les tècniques de potenciometria a corrent nul·la per trobar l'OCP, la LSV per veure com respon la bateria durant la descàrrega i estudiar-ne la potència, i la CP per mesurar l'evolució temporal del potencial en demanar a la bateria que mantingui una certa intensitat.

Es muntaran tres bateries diferents, cadascuna amb un pont salí el doble d'alt que l'anterior, obtenint tres muntatges d'estudi, $h_{Pont\ Salí}$, $2h_{Pont\ Salí}$ i $4h_{Pont\ Salí}$, i s'estudiarà com varia la potència de la bateria en funció de l'alçada del pont salí. Això s'aconseguirà superposant capes de STD14 i compensant-les amb PMMA de $250\mu m$. També es situarà el sensor ALPS i la càmera per tenir un registre de l'evolució de la bateria durant la nit i l'evolució de les dades ambientals.

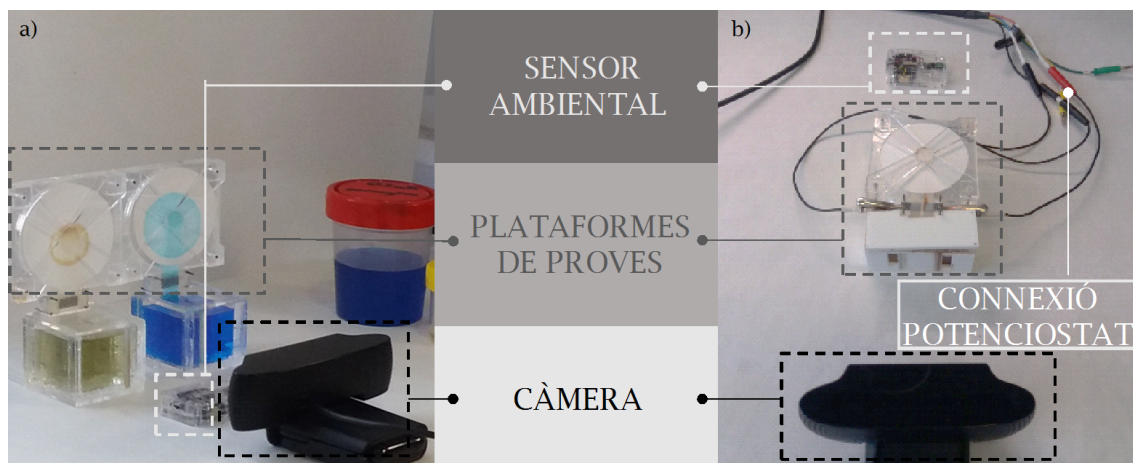


Figura 3.2: Fotografia dels muntatges experimentals de les plataformes de proves de la bateria de flux: a) Monocanals; b) Bicanals.

Cel·la electroquímica de tres elèctrodes

D'altra banda, també es muntarà una cel·la electroquímica de tres elèctrodes i s'avaluaran per CV els reactius per separat, durant un cert període de temps, per estudiar-ne la degradació. Els elèctrodes utilitzats són: un elèctrode de carboni vitri per l'elèctrode de treball; un de platí per l'elèctrode auxiliar; i un de Ag/AgCl pel de referència.

És important polir l'elèctrode de treball² amb alúmina de 0.3 i 0.05 μm , per tal de mantenir constant l'àrea de reacció. L'elèctrode de referència, per tal de mantenir humida una membrana interior, es troba submergit en una dissolució iònica de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$, que s'ha d'esbandir amb aigua desionitzada (DI) abans d'utilitzar-lo.

Un cop estan els tres elèctrodes preparats, tal i com es veu a la Figura 3.3, es situen en forma de triangle i es submergeixen dins del reactiu, se'n troba l'OCP i es fa una CV per trobar la intensitat de pic. Això es realitza cada dia durant una setmana, i cada dos la següent, fins que algunes espècies arribin a $I_{\text{pic}} \simeq 0$.

²Explicació més detallada a l'Apèndix E.

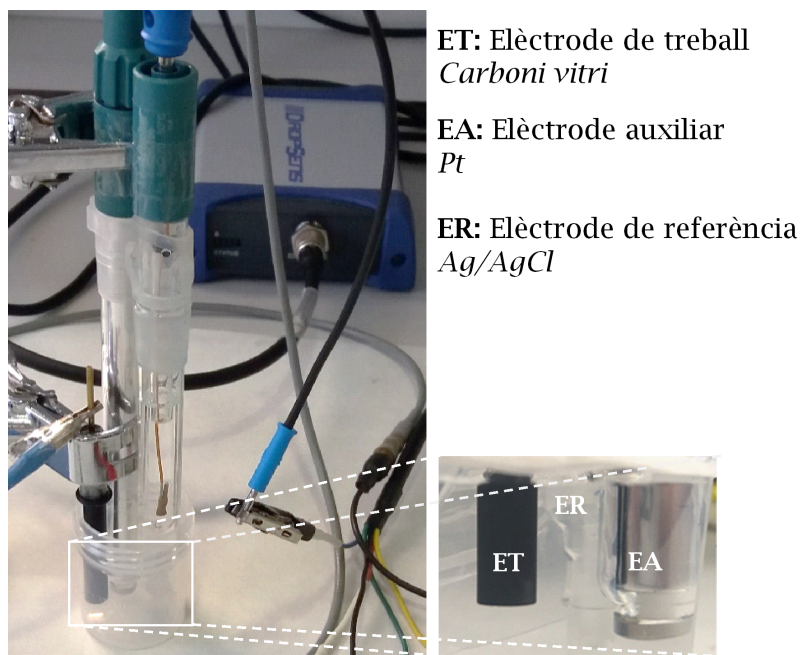


Figura 3.3: Fotografia de la cel·la electroquímica.

Capítol 4

Resultats i Discussió

4.1 Microfluídica

La reproductibilitat entre les plataformes monocanal i bicanal es pot observar a la Figura 4.1. El comportament microfluídic d'ambdues és equiparable, sent el flux per evaporació de la plataforma monocanal $Q_{M2CH} = (289,02 \pm 1,36) \mu L/h$ i el de la bicanal $Q_{B2CH} = (258,68 \pm 4,20) \mu L/h$, és a dir, una diferència relativa del 10,5%. Queda doncs ratificat l'ús de la plataforma monocanal per a fer estudis microfluídics més eficientment.

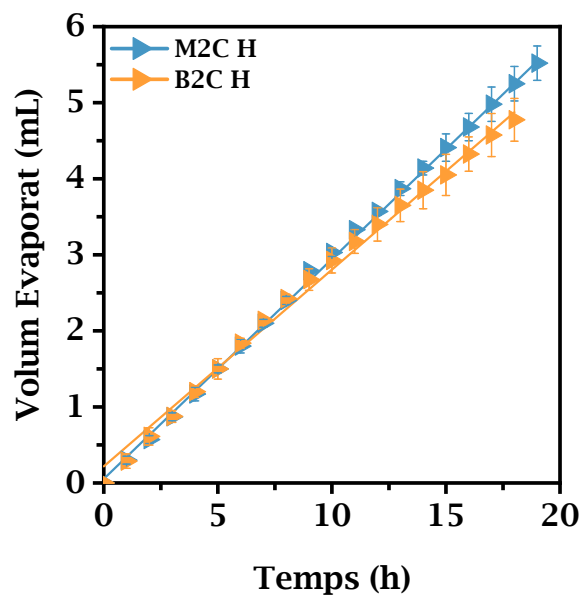


Figura 4.1: Comparació dels fluxos per evaporació de les plataformes monocanal (M2C H) i bicanal (B2C H), dues cares i horitzontals.

En segon lloc s'estudia l'efecte de la gravetat en el flux per evaporació. Les mesures foren realitzades de forma asíncrona entre elles, però simultànies a una plataforma de control monocanal horitzontal i una cara (M1C Control). Com es pot veure a la Figura 4.2a, la plataforma de control dóna dos fluxos diferents tot i no haver cap diferència de muntatge o disseny (Taula 4.1). Després de comprovar el registre de les condicions ambientals, es conclou que aquesta discrepància radica en la diferència de temperatura i humitat entre les dues mesures. És per això que és necessari el grup control per comparar les mesures de dos muntatges diferents que hagin estat realitzats en èpoques de l'any, i per tant condicions, diferents.

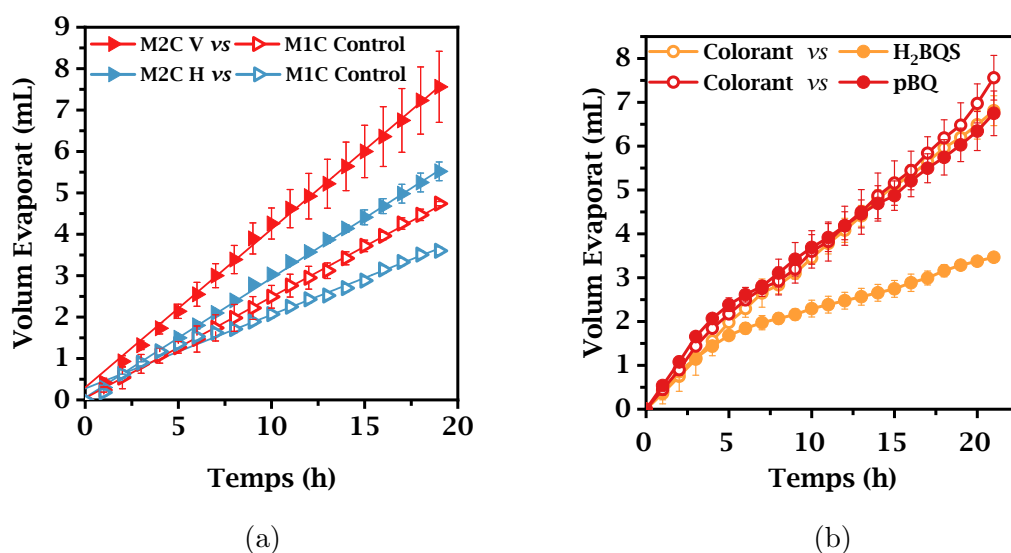


Figura 4.2: (a) Comparació dels fluxos per evaporació de les plataformes Monocanal 2 Cares Horitzontal (M2C H) i Monocanal 2 Cares Vertical (M2C V) junt amb les Monocanal 1 Cara de Control (M1C Control);
(b) Comparació del tipus d'evaporació entre el colorant i les espècies redox en els seus electròlits corresponents, H₂BQS en KOH i pBQ en C₂H₄O₄.

Plataforma	Flux Mitjà, Q ($\mu\text{L}/h$)
M2C V	$382,34 \pm 4,28$
M2C H	$289,02 \pm 1,36$
Control – V	$244,15 \pm 2,39$
Control – H	$178,13 \pm 3,75$

Taula 4.1: Fluxos mitjans dels quatre muntatges realitzats, on *Control – X* és el flux de la plataforma de control relativa a la plataforma de orientació *X*.

S'obtenen així unes proporcions de $Q_{Control-H}/Q_{M2C-H} = 61,6\%$ i $Q_{Control-V}/Q_{M2C-V} = 63,9\%$, podent concloure que l'efecte de la gravetat és negligible en el règim de flux per evaporació.

També s'estudia la taxa d'evaporació de la dissolució de les espècies electroquímicament actives comparant-les amb la del colorant. Com es veu a la Figura 4.2a, les condicions ambientals introdueixen una incertesa difícil de quantificar, doncs varien àmpliament d'una mesura a l'altra. A fi de minimitzar-la, els muntatges de la Figura 4.2b es duen a terme de forma simultània. La H_2BQS , en tenir el flux menor, restringirà el flux per evaporació durant el funcionament electroquímic de la plataforma. La pBQ , en canvi, es comporta com el colorant EG al llarg de tota la mesura. Aquesta diferència de comportament possiblement és deguda a que les molècules de H_2BQS són més grans que les altres i a més estan carregades elèctricament, dificultant així el flux capil·lar. Un aspecte remarcable és que totes les repeticions ($n = 2$ per a cada experiment) mostren una primera evaporació més gran per, un cop arribades les $5h$, disminuir-ne la seva taxa. Comprovant el registre de dades ambientals, això coincidia amb la hora en la que s'apagava l'aire condicionat del laboratori¹, aparell que, tot i disminuir la temperatura, asseca molt l'aire, provocant una evaporació major.

A la Taula 4.2 es presenten els fluxos mitjans a partir de les $5h$ i el volum total evaporat, *i.e.* tenint en compte les $22h$.

Plataforma	Flux Mitjà, Q ($\mu L/h$)	Volum Total Evaporat, V (μL)
$Col - H_2BQS$	$308,63 \pm 3,21$	6810 ± 341
$Col - pBQ$	$310,40 \pm 5,38$	7560 ± 509
H_2BQS	$109,28 \pm 1,29$	3465 ± 63
pBQ	$264,82 \pm 2,84$	6750 ± 509

Taula 4.2: Comparació entre els fluxos mitjans de les últimes $15h$ amb el volum total evaporat dels diferents muntatges, on $Col - X$ és el flux de la plataforma que conté el colorant muntada amb l'espècie X .

Durant les primeres $5h$ el comportament de tots 4 muntatges és semblant, i com es pot veure en el volum evaporat total, representa una part important del procés d'evaporació: mentre que la pBQ és semblant al colorant en tot moment, tant pel flux com pel volum evaporat, la H_2BQS té un flux mitjà de $\sim \frac{1}{3}Q_{Col}$ però un volum evaporat de $\sim \frac{1}{2}V_{Col}$. Aquesta discrepància s'haurà de tenir en compte a l'hora de calcular el volum evaporat de les espècies electroquímiques en la bateria.

A continuació s'estudia el flux per evaporació en funció de les condicions ambientals, doncs s'ha vist que és imperatiu conèixer-ne l'efecte en les plataformes per evaporació, ja que la taxa d'evaporació en regirà el flux i, per tant, el funcionament de la bateria.

¹Les mesures foren fetes durant l'agost.

A la Figura 4.3 es veuen representats, per diferents repeticions, els fluxos mitjans experimental i teòric de cadascuna. Hi ha una discrepància general entre ambdós fluxos, i es calcula la proporció k entre ells per a cada repetició, obtenint un valor mitjà de $k = 0.443 \pm 0.027$.

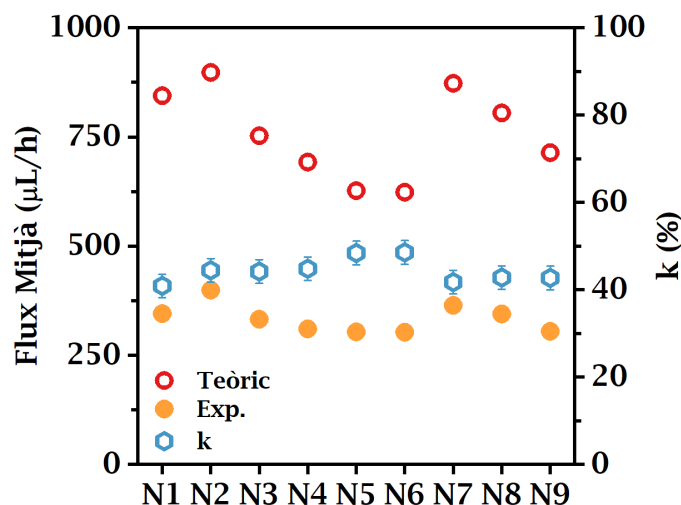


Figura 4.3: Fluxos mitjans, teòrics i experimentals (Exp.), junt amb la proporció entre Exp./Teòric, per a cada repetició.

Això es deu a que l'àrea geomètrica d'evaporació, A , de l'Eq. (2.3) és únicament de fluid; en el cas dels substrats utilitzats durant aquest treball, que són medis porosos de paper, l'àrea geomètrica d'absorbent s'ha de reajustar a una certa àrea efectiva, $A_{Eff} = kA$, que serà l'àrea real de fluid evaporant.

Tenint això en compte, es reescriu l'Eq. (2.3) i esdevé l'Eq. (4.1):

$$Q_{Evap} = A_{Eff} \Theta(v) H_{Sat} (1 - HR(\%)) \quad (4.1)$$

Un cop reajustada l'equació i el model a aquest treball, es pot utilitzar l'Eq. (4.1) per extrapolar els fluxos d'evaporació de diversos fluids en base a les condicions ambientals.

4.2 Electroquímica

4.2.1 Règim de flux capil·lar

A la Figura 4.4 es presenten les potències obtingudes de les bateries muntades amb els diferents ponts salins en règim capil·lar. La Figura 4.4a mostra el primer ús de la

bateria, com s'hi pot veure, a mesura que es dobla l'alçada del pont salí s'incrementa la potència, en un 200% de **h** a **2h** i en un 300% de **h** a **4h**. D'altra banda, a la Figura 4.4b es veu el resultat de canviar el substrat absorbent per veure si es pot reutilitzar la bateria anterior, la qual és primària i d'un sol ús. Es proven $n = 3$ absorbents per cada bateria, obtenint una bona reproductibilitat de les mesures, inclús hi ha un increment de la potència: **h** incrementa la potència màxima de $0.3W$ a $0.5W$, un augment del $\sim 66\%$; **2h** de $0.6W$ a $0.8W$, un $\sim 33\%$; i **4h** de $0.9W$ a $0.98W$, un $\sim 9\%$. Possiblement hi hagi un increment de la potència perquè el flux convectiu és major, subministrant més reactius als elèctrodes i netejant-los de productes; però alhora la construcció del pont salí genera canals laterals de circulació i en trenca els verticals, ja que es duu a terme superposant capes de STD14. Aquest fet repercuteix en que la potència de la bateria no escali de forma lineal amb l'alçada del pont salí. A més la reutilització del sistema dóna temps a que els reactius puguin omplir tots els porus dels elèctrodes, augmentant l'àrea electroactiva de reacció.

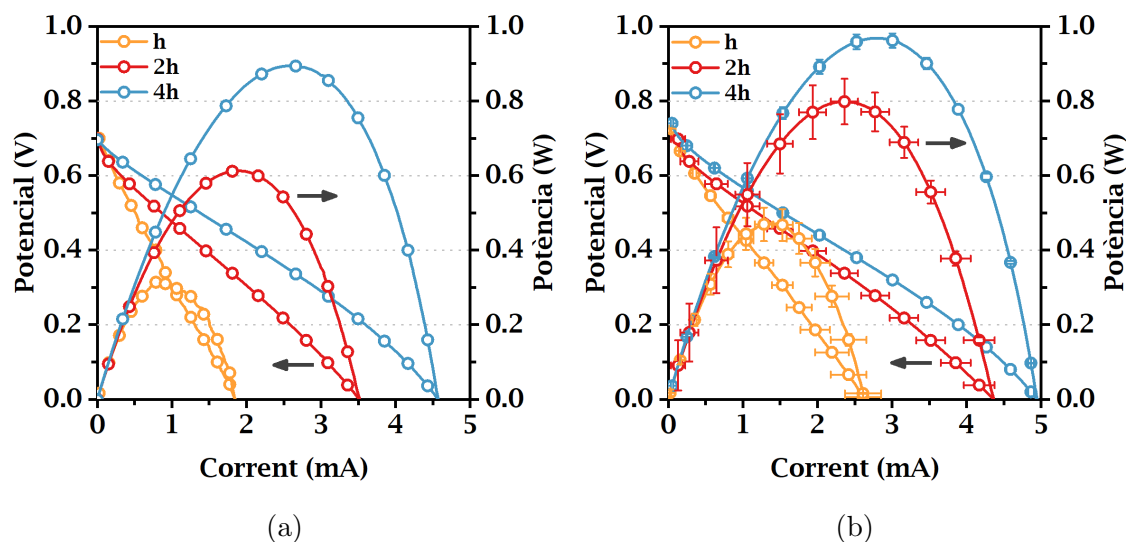


Figura 4.4: Potències de la bateria amb diferents ponts salins: a) Primer ús i absorbent; b) Mitjana del reemplaç consecutiu de $n = 3$ absorbents.

4.2.2 Estudi pila règim de flux d'evap.

Règim operacional discret

A la Figura 4.5 es presenten les evolucions dels funcionaments de la bateria amb cadascuna de les alçades del pont salí esmentades. La potència a les $0h$ és la de l'últim absorbent utilitzat, el qual roman en la plataforma i s'utilitza pel règim d'e-

vaporació. S'enregistren les últimes 4h per veure fins on arriba la potència: s'aprecia una gran disminució, possiblement perquè el flux convectiu per evaporació no és de prou magnitud com per netejar de productes i subministrar reactius als elèctrodes. A més, els reactius ara arribaran també per difusió, transport que es molt menys eficaç que la convecció, fet que reincideix en alentir la neteja de productes baixant així la potència. Els percentatges de disminució entre les 0h i les 22h són un $\sim 65\%$ per **h**, un $\sim 65\%$ per **2h** i un $\sim 75\%$ per **4h**; tot i que **4h** té el màxim percentatge de disminució, té la major potència a les 22h de $0.24W$, per sobre dels $0.17W$ de **h** i els $0.21W$ de **2h**.

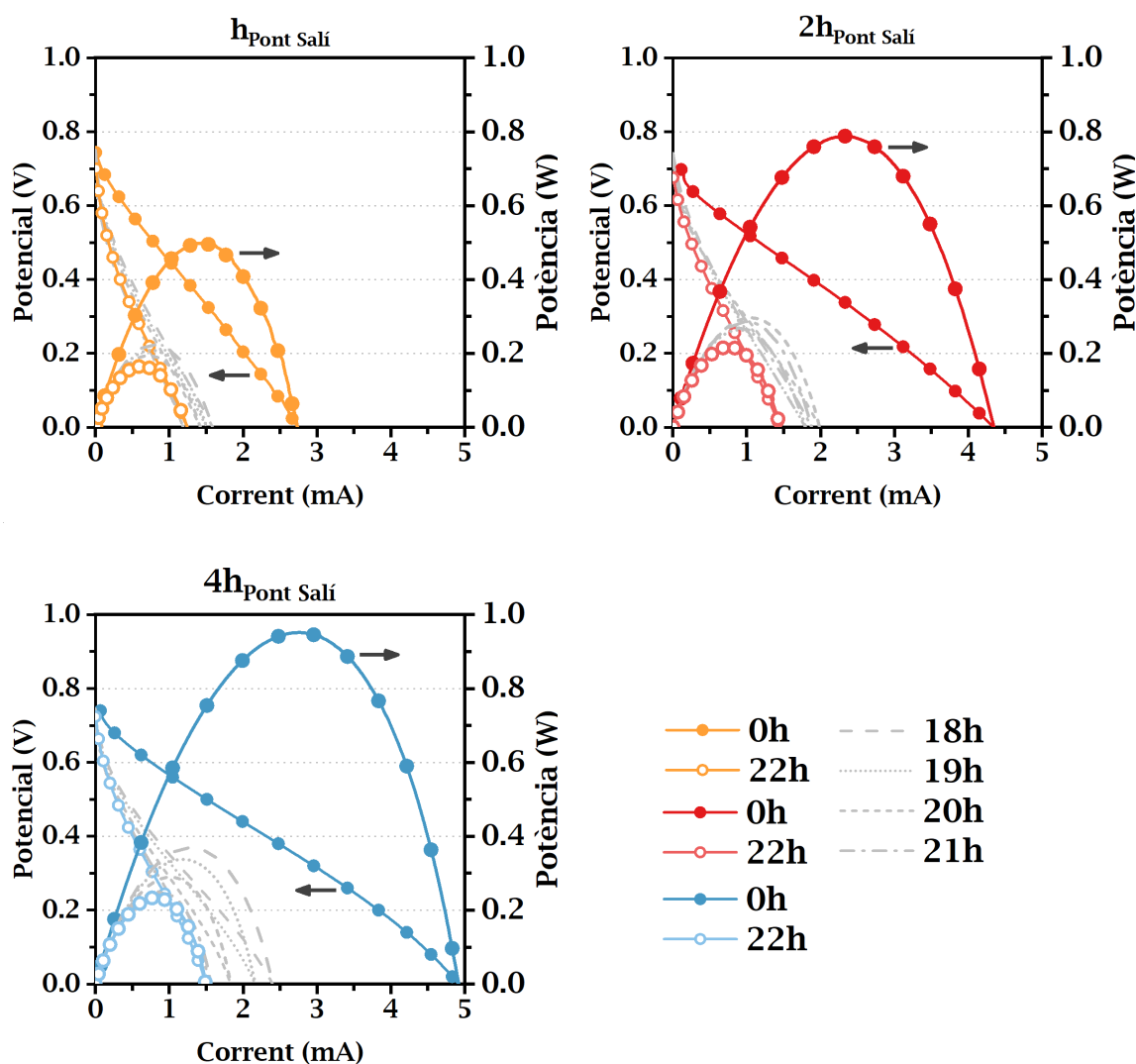


Figura 4.5: Les potències puntuals dels diferents ponts salins a l'inici de l'evaporació i a les últimes 4 hores.

Règim operacional continu

Pel que fa a les cronopmperometries, es veuen resultats sorprenents. En primer lloc es fa una CP de cada muntatge a $100\mu A$, per veure com reacciona la bateria en simular un treball; posteriorment a $500\mu A$ i finalment a $1000\mu A$. A la Figura 4.6 es veuen els resultats de les 10h de mesura de totes elles, i una ampliació de la primera hora. Primer es veu com **4h** a $100\mu A$ en menys de una hora decau el seu potencial a 0V, mentre que **h** i **2h** mantenen al voltant de 0.67V el seu potencial durant les 9h. En segon lloc, quan es posen les bateries a treballar a $500\mu A$, **2h** decau el seu potencial a 0V en menys d'una hora, mentre que **h** manté el potencial a la meitat que el treball anterior. **4h** ja no s'hi havia posat en no poder suportar el treball anterior. Finalment, es posa **h** a treballar a $1000\mu A$, però decau en menys de 30 minuts.

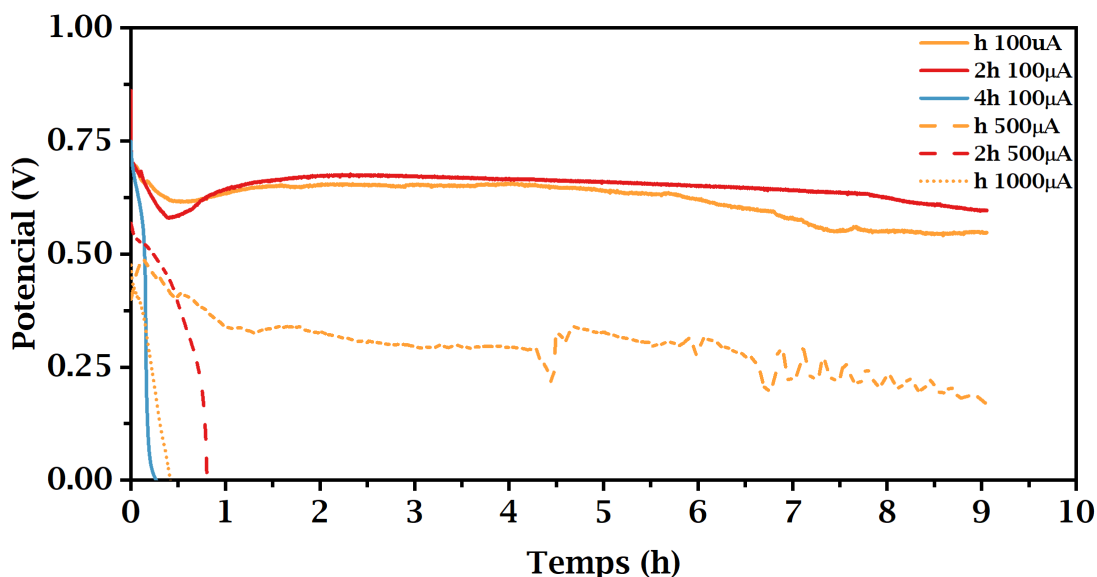


Figura 4.6: Les CP dels diferents ponts salins durant l'evaporació.

La forma de la corba recorda molt a la d'una valoració àcid-base (Apèndix G, Figura G.1.b) i possiblement sigui el que està passant: en demanar una intensitat constant a la bateria, el camp elèctric desplaça les càrregues per migració de forma més ràpida que si la bateria no estigués treballant, i gràcies als canals laterals capil·lars que generen les diverses alçades dels ponts salins, els electròlits creuen d'un elèctrode a l'altre, neutralitzant-se entre sí i fent baixar el potencial. En **4h** és on aquests canals laterals són més abundants, per això aquest efecte hi té lloc de forma més notable, mentre que en **h** no es pot observar fins que no s'augmenta la magnitud del camp elèctric.

Posteriorment, s'analitza el pH del pont salí de les bateries després del seu ús continu

i veu que la distribució de pH és àcida en tota la zona del pont salí, en comptes de tenir un extrem bàsic, una zona central neutra i l'altre extrem àcid. És possible, doncs, que aquesta sigui la causa de la disminució.

4.2.3 Evolució temporal dels reactius

Finalment s'estudia de forma periòdica la degradació temporal de les espècies redox en forma de dissolució aquosa. A la Figura 4.7 es presenta la I_{Pic} de cada CV realitzada². La pBQ es degrada de forma homogènia independentment del volum; mentre que la H₂BQS es degrada de forma inversament proporcional al seu volum. Com es pot veure a les Eqs. (2.7), (2.8) i (2.9), la I_{Pic} de la CV depèn linealment, en

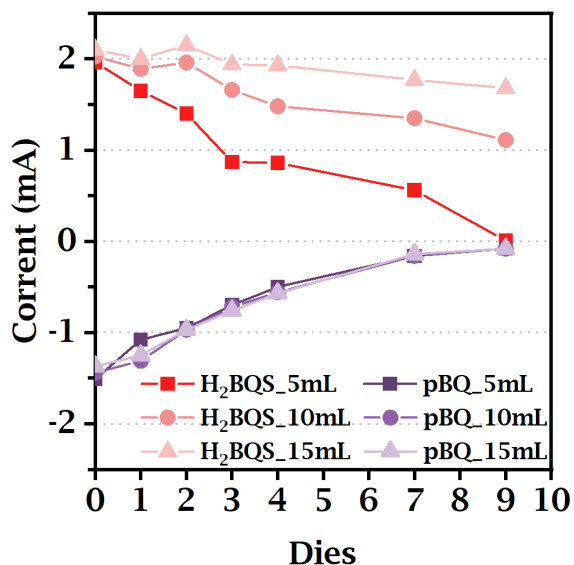


Figura 4.7: I_{Pic} de cada CV realitzada de les espècies temporalment.

tots els casos, de la concentració del reactiu que s'està estudiant. En haver mantingut la resta de variables constants, aquest fet explica la disminució de la I_{Pic} .

²Veure Apèndix E per les CV senceres.

Capítol 5

Conclusions

L'objectiu d'aquest treball ha sigut optimitzar una bateria redox de flux basada en paper i caracteritzar-ne el comportament i funcionament.

Per la part de l'estudi del flux, s'ha comprovat que es pot utilitzar la plataforma monocanal com a sistema per caracteritzar la microfluídica de forma més eficient, utilitzant-la per descobrir que el flux d'evaporació del colorant simula de forma fidedigna el de l'espècie catòdica però no el de l'anòdica. També s'ha desenvolupat un model predictiu capaç de descriure el comportament del flux per evaporació a partir de les condicions ambientals, possibilitant la seva estimació sense necessitat de mesura directa.

Pel que fa a l'electroquímica, s'ha aconseguit augmentar la potència de la bateria en un 300% augmentant l'alçada del pont salí. S'ha comprovat que l'absorbent es consumible i es pot reemplaçar un cop saturat, sense afectar el funcionament de la bateria, permetent-ne així un funcionament capil·lar *a priori* indefinit. S'ha vist que **h** pot funcionar durant hores sota condicions de treball de $100\mu A$ i $500\mu A$, mentre que **2h** només a $100\mu A$; però **4h** sota cap d'aquestes, potser sota altres condicions, com corrents menors de $100\mu A$. En canvi, com a font puntual, s'ha vist com **4h** és la que funciona millor, triplicant la potència original de **h**. Això proporciona dos dissenys òptims de la bateria, segons si es necessita baixa potència durant diverses hores o molta potència puntualment.

Finalment, pel que fa a les espècies, s'ha vist que la seva degradació amb el temps serà un paràmetre a tenir en compte si es vol allargar el temps d'ús de la bateria. La majoria en 9 dies ha perdut la totalitat de la seva capacitat electroquímica, i la resta l'ha vist minvada a un terç o a la meitat.

Es pot concloure, doncs, que s'han acomplert els objectius establerts, doncs gràcies a aquest treball es coneix amb més profunditat i detall com afecten els paràmetres ambientals i de disseny en el funcionament de la bateria, alhora que s'ha identificat la millor forma d'ajustar-ne el disseny segons les necessitats energètiques de l'aplicació. Per a un treball futur, es proposa posar la bateria en una situació de treball real

i fora del laboratori; estudiar amb profunditat el canvi del pH en el pont salí, i descobrir si realment el potencial de la cel·la disminueix per l'encreuament migratori dels reactius; desenvolupar estratègies per alentir o inclús evitar la degradació de les espècies redox; i, finalment, desenvolupar el dispositiu funcional fet completament de materials que permetin la seva biodegradació.

Apèndixs

Apèndix A

Economia circular

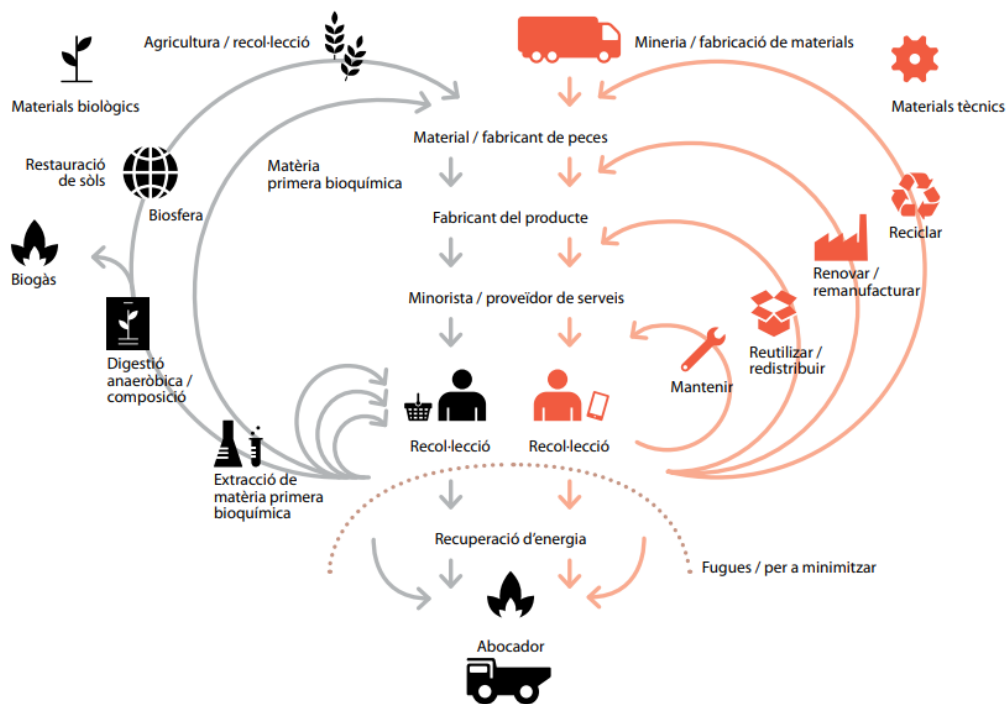


Figura A.1: Esquema de l'economia circular. Font: Papers del Pacte Industrial, P4 [30].

A la Figura A.1 es veu un esquema detallat del funcionament de l'economia circular, tenint en compte els dos tipus de nutrients, naturals i tècnics.

Apèndix B

Antecedents del treball

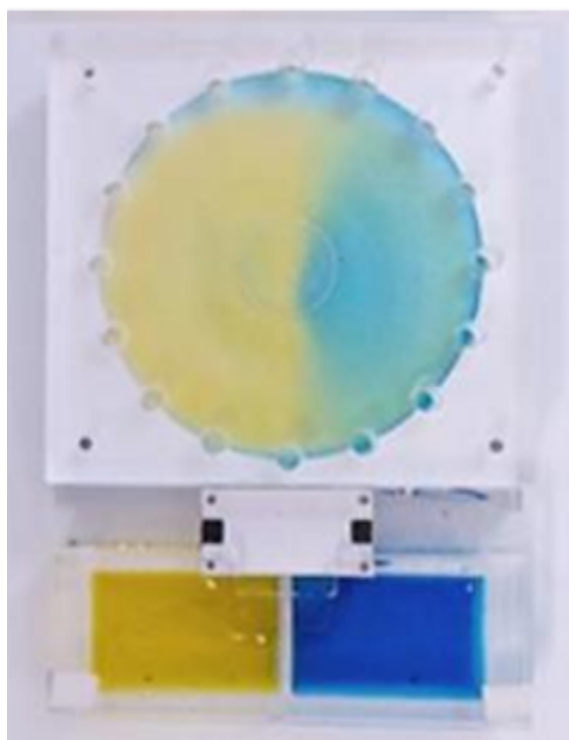


Figura B.1: Bateria funcional per evaporació, foto real del dispositiu.

A la Figura B.1 es pot veure el dispositiu anterior del grup, on es veu la diferència entre reactius en l'absorbent, remarcant les propietats laminars del flux capil·lar.

Apèndix C

Electroquímica

C.1 Densitat de corrent

Quan s'estudia la dinàmica electroquímica s'aplica un potencial a la cel·la, diferent de E_{eq} , la diferència de potencial induïx un intercanvi d'electrons entre la superfície de l'elèctrode i les espècies dissoltes. En l'elèctrode, la densitat de corrent que *circula* hi vindrà determinada per l'Equació de Butler-Volmer (C.1) [25]:

$$j = j^0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{C.1})$$

on j és la densitat de corrent neta generada per la reacció; j^0 la densitat de corrent d'intercanvi; $\eta = E - E_{eq}$ és el sobrepotencial, la diferència entre el potencial E del elèctrode i el potencial d'equilibri; α és el coeficient de transferència, que en general és 0.5 (mostra la diferència de comportament en la reacció que tenen $[O]$ i $[R]$); i n el nombre d'electrons per molècula involucrats en la reacció

C.2 Descàrrega d'una bateria

A la Figura C.1 es veu una esquema de la descàrrega o polarització d'una pila o bateria. A densitats baixes, l'energia necessària per l'activació de la reacció electroquímica provoca una cinètica lenta, el que es tradueix en una primera reducció del potencial de la pila (**b**). A més a més, la probable pèrdua de reactius cap a zones no reactives o sense contacte amb l'elèctrode provoca també una disminució del potencial (**a**). A densitats de corrent mitjanes, la resistència iònica en l'electròlit provoca una resistència òhmica (**c**), perquè està governada per la Llei d'Ohm $V = I \cdot R$, on I és la intensitat total que circula pel sistema i R totes les resistències faradaïques (tant internes com externes). Aquesta pèrdua presenta una contribució important en els valors operacionals de densitat de corrent i hi augmenten proporcionalment. Finalment, a densitats altes, els reactius no poden arribar a la superfície de l'elèctrode

prou ràpidament com per a mantenir la taxa a la que la reacció deuria ocórrer a fi de sostenir aquestes corrents, provocant pèrdues de potencial per transport de massa e.

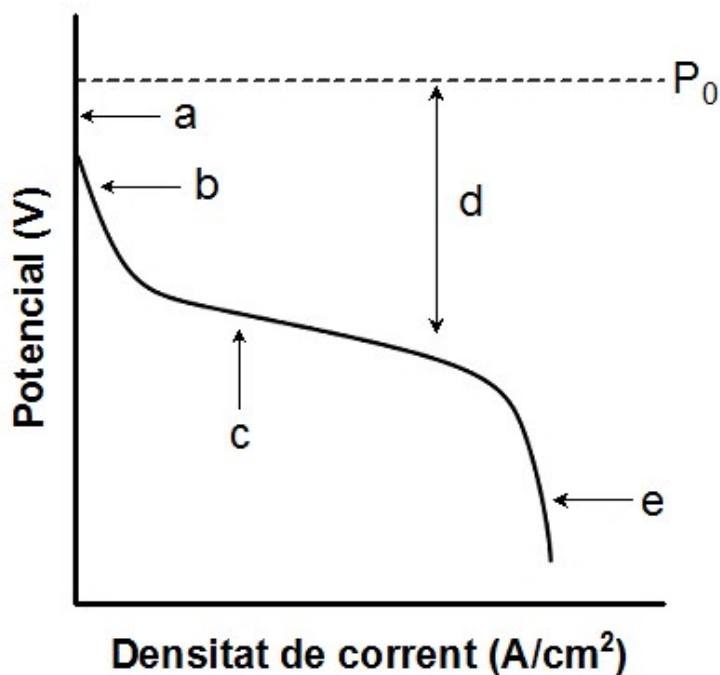
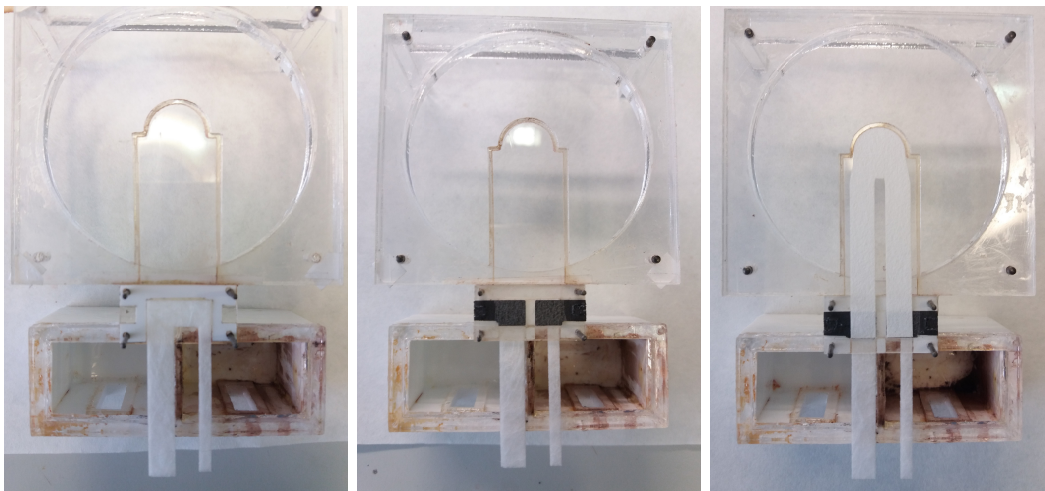


Figura C.1: Esquema d'una corba de polarització d'una bateria: P_0 és el potencial termodinàmic teòric; (a) les pèrdues per fuga; (b) les pèrdues per activació; (c) les pèrdues òhmiques; (d) les pèrdua total de potencial; (e) les pèrdues per transferència de matèria. Font: *Elaboració pròpia*.

Apèndix D

Muntatge



(a) Canals d'entrada, STD (b) Elèctrodes, Toray 090. (c) Canals de sortida, Whatmann 180.

Figura D.1: Procés intern del muntatge de la bateria; el del monocanal n'és anàleg.

Els PSA compleixen dos funcions: mantenir en els seu lloc els substrats de paper i els elèctrodes, i evitar que els reactius surtin dels canals del paper i es trenqui el flux. El muntatge és complex i ple de detalls que s'han de tenir en compte: cada capa d'adhesiu ha d'estar ben enganxada per tot arreu per tal que no vessin els reactius; els materials són molt prims i delicats, i cal tenir molta cura a l'hora de situar-los, tant per la posició com per no trencar-los; els elèctrodes són frèvols i cal retallar-los, aplicar-hi un tractament tèrmic per tal que siguin hidròfils, untar-ne la part de la pinça amb parafina i posteriorment retirar-ne la quantitat exacta amb un bisturí per tal de poder connectar-la-hi; i en ser materials plàstics de molt poca massa, els afecten molt les forces electrostàtiques, desviant-los constantment d'on es volen situar.

Amb el programa d'edició de gràfica vectorial CorelDRAW X7 es dissenya la forma exacta desitjada de cada material; es porta el disseny a la màquina de tall làser MiniEpilog 24 i s'obtenen les peces a punt per muntar la bateria. Amb l'adhesiu acrílic es munta l'estructura de PMMA, i un cop sec es comprova que no tingui vessaments. Posteriorment es situen els pins metàl·lics, en els orificis fets en l'estructura base de PMMA a tal fi, i es munta la bateria per nivells: primer els adhesius PSA que subjecten i compensen els canals d'entrada, i els propis canals d'entrada. Segon, els PSA que compensen els elèctrodes i els propis elèctrodes (prèviament tractats). En tercer lloc, els PSA que compensen els canals de sortida i els propis canals. Finalment, es tapen els canals de sortida, se situa l'absorbent circular gran (que manté el flux capil·lar constant i és on té lloc l'evaporació) i es manté subjecte amb una estructura de PMMA amb forma de X.

Apèndix E

Cel·la Electroquímica

E.1 Mesura

El procediment exacte de mesurar i polir és el següent: Primer la H_2BQS y després la pBQ, de 5 a 10mL a 15mL en ordre ascendent.

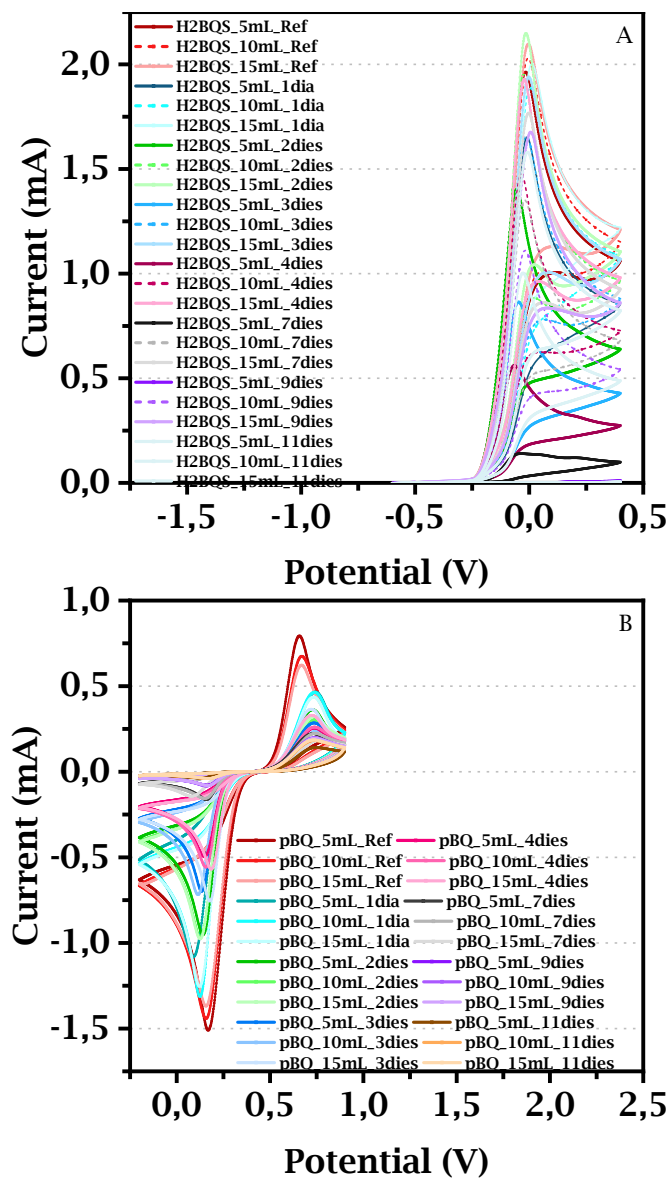
H_2BQS :

1. Polir l'elèctrode amb alúmina en vuits, primer amb la alúmina del pot 2 i després del pot 3. Només una mica de pols.
2. Esbandir l'elèctrode amb aigua DI.
3. Posar l'elèctrode en ultrasons durant 1 min.
4. Mesurar 5mL, després 10mL y després 15mL de la H_2BQS , en aquest cas no cal rentar l'elèctrode entremig.

pBQ:

1. Rentar l'elèctrode amb DI de l'aixeta i passar pels ultrasons.
2. Rentar l'auxiliar i el referència amb aigua DI en un got de precipitats i amb l'ampolla, no sota de l'aixeta.
3. Polir l'elèctrode fent vuits, no cal posar més alúmina. Tornar als ultrasons.
4. Mesurar 5mL.
5. Rentar a l'aixeta, ultrasons, polir i ultrasons un altre cop.
6. Mesurar 10mL.
7. Rentar a l'aixeta, ultrasons, polir i ultrasons un altre cop.
8. Mesura 15mL.
9. Rentar a l'aixeta, ultrasons i guardar-lo.
10. Rentar l'auxiliar i el referència i guardar-los. És important guardar l'auxiliar en la funda seca i el referència en la funda amb KCl.

E.2 CV

Figura E.1: CV d'evolució temporal de les espècies redox **A** H₂BQS; **B** pBQ.

Apèndix F

Caracterització del flux per evaporació

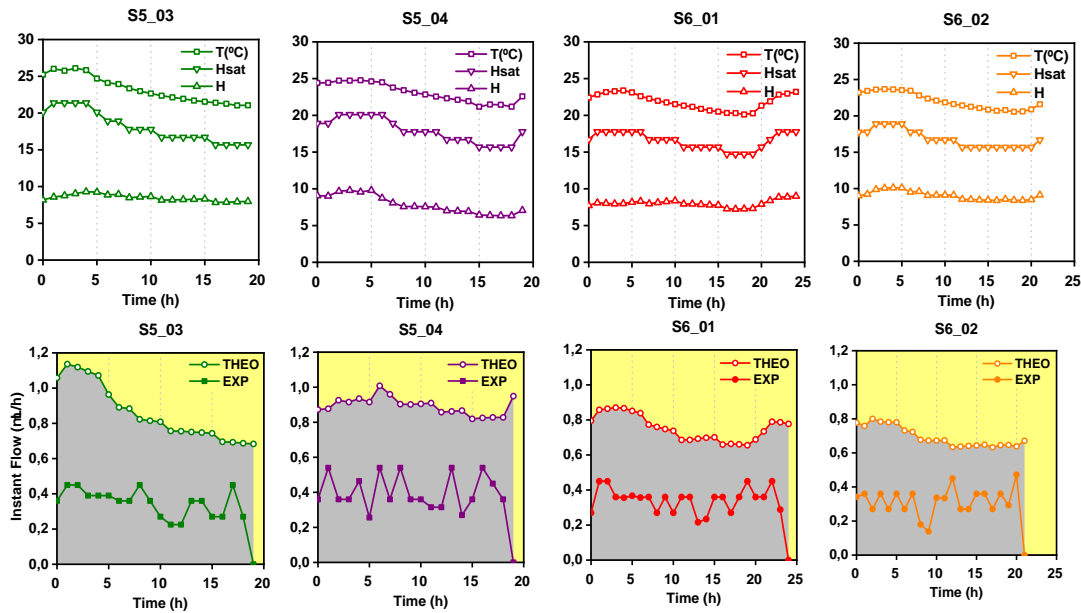


Figura F.1: Condicions ambientals i fluxos instantanis, teòrics *vs.* experimentals (exp.), amb la setmana, i dia dins de la setmana, duts a terme.

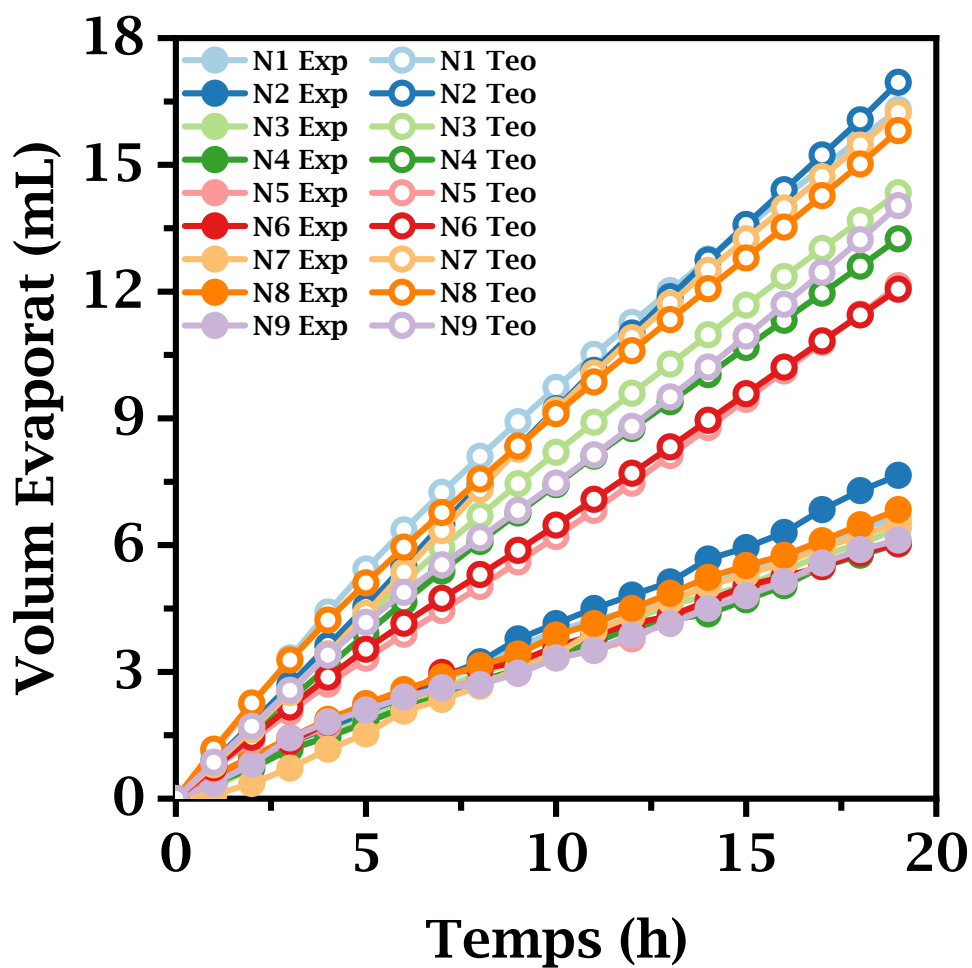


Figura F.2: Fluxos instantanis, teòrics *vs.* experimentals (exp.).

Apèndix G

Procés de neutralització dels electròlits

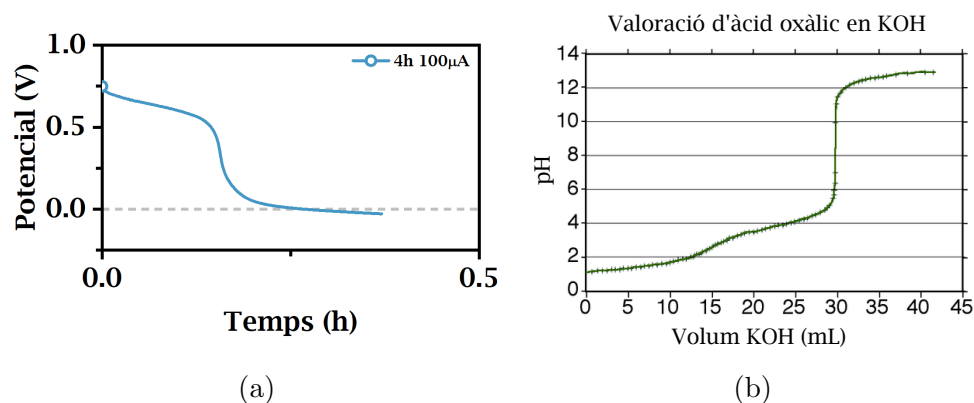


Figura G.1: (a) La CP de **4h** a $100\mu A$; (b) Corba de valoració de l'àcid oxàlic en KOH. Font [36].

Per saber el motiu d'aquestes caigudes sobtades de potencial, s'estudia la forma completa de les CPs. En particular, a la Figura G.1a podem observar la CP corresponent a **4h** a $100\mu A$. La Figura G.1.b és la corba de valoració d'àcid oxàlic (l'electròlit de la pBQ) amb hidròxid de sodi (l'electròlit de la H_2BQS). L'Eq. (G.1) és l'Equació de Nernst (2.5) desenvolupada per les reaccions redox que tenen lloc en medis àcids i bàsics, la qual mostra una dependència lineal entre el potencial i el pH.

$$E_{Catòd./Anòd.} = CTE/CTE' - 0.0591pH \quad (G.1)$$

on E és el potencial de l'espècie catòdica/anòdica; CTE/CTE' constants de que depenen de les condicions ambientals i les concentracions tant d'espècies com electròlits, essent diferents per l'espècie catòdica i anòdica, respectivament.

Bibliografia

- [1] Kiddee, P., Naidu, R., H.Wong, M, (2013). Electronic waste management approaches: An overview. Waste Management. Volume 33, Issue 5, May 2013, Pages 1237-1250.
DOI: 10.1016/j.wasman.2013.01.006
- [2] Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Böni, H., (2005). Global perspectives on e-waste. Environmental Impact Assessment Review. Volume 25, Issue 5, July 2005, Pages 436-458.
DOI: 10.1016/j.eiar.2005.04.001
- [3] Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann,P. : The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
ISBN Electronic Version: 978-92-808-9054-9
- [4] Forti V., Baldé C.P., Kuehr R., Bel G. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. ISBN Digital: 978-92-808-9114-0 ISBN Print: 978-92-808-9115-7
- [5] <https://collections.unu.edu/eserv/UNU:1624/ewaste-in-china.pdf> E-Waste in China: A country report. Feng Wang (UNU-ISP SCYCLE), Ruediger Kuehr (UNU-ISP SCYCLE), Daniel Ahlquist (UNU-ISP SCYCLE), Jinhui Li (Tsinghua University), ISSN: 2219-6579 (Online), ISSN: 2219-6560 (In-Print)
- [6] Nigatu Bimir, M., (2020). Revisiting e-waste management practices in selected African countries. Journal of the Air & Waste Management Association Volume 70, Issue 7, Pages 659-669.
DOI: 10.1080/10962247.2020.1769769

- [7] Järup, L., (2003). Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin. Volume 68, Issue 1, December 2003, Pages 167–182.
DOI: 10.1093/bmb/ldg032
- [8] “The world’s e-waste is a huge problem. It’s also a golden opportunity — World Economic Forum,” can be found at <https://www.weforum.org/agenda/2019/01/how-a-circular-approach-can-turn-e-waste-into-a-golden-opportunity/>, accessed February 12, 2020.
- [9] Esquivel, J.P., Alday, P., A. Ibrahim, O., Fernández, B., Kjeang, E., Sabaté, N., (2017). A Metal-Free and Biotically Degradable Battery for Portable Single-Use Applications. Advanced Energy Materials. Volume 7, Issue 18, May 2017
DOI: 10.1002/aenm.201700275
- [10] Navarro-Segarra, M., Patricia Alday, P., Garcia, D., A. Ibrahim, O., Kjeang, E., Sabaté, N., Esquivel, J.P., (2020). An Organic Redox Flow Cell-Inspired Paper-Based Primary Battery. ChemSusChem. Volume 13, Issue 9, May 2020.
DOI: doi.org/10.1002/cssc.201903511
- [11] <http://www.basel.int/>
Pàgina Web Oficial de la Convenció de Basilea
- [12] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32002L0096#document1>
Primera Directiva 2002/96/EC sobre la regulació dels residus electrònics.
- [13] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=%20CELEX:32002L0095>
Primera Directiva 2002/95/EC sobre la regulació de substàncies tòxiques.
- [14] https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/legis_en.htm Posterior actualització de la Directiva 2002/96/EC WEEE.
- [15] https://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm Posterior actualització de la Directiva 2002/95/EC RoHS.
- [16] https://wayback.archive-it.org/all/20170427235813/https://au.int/web/sites/default/files/treaties/7774-file-convention_en_bamako_ban_import_into_africa_and_transboundary_movement_hazardouswastes_bamako_30january1991.pdf
Text Oficial de la Convenció de Bamako
- [17] S. C. Terry, J. H. Jerman and J. B. Angell, ”A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer,” in IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 26,

- no. 12, pp. 1880-1886, Dec. 1979.
DOI: 10.1109/T-ED.1979.19791.
- [18] L.-L. Shen, G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold. Paper-Based Microfluidics for Electrochemical Applications. *ChemElectroChem* 2020, 7, 10.
DOI: 10.1002/celc.201901495
- [19] Martinez, A., Phillips, S., Butte, M. and Whitesides, G. (2007). Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, issue 8, pp. 1318-1320.
DOI:10.1002/anie.200603817
- [20] https://ipen.org/sites/default/files/documents/ban-basel-fact-sheet-v2_1-es.pdf La Entrada en Vigor de la Enmienda de Prohibición del Convenio de Basilea. Implicaciones y Próximos Alcances. Enero 2020.
Article Oficial de la BAN - *Basel Action Network*.
- [21] Ahmed S., NgocBui, M-P., Abbas A. (2015) Paper-based chemical and biological sensors: Engineering aspects. *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 77, 15 March 2016, Pages 249-263.
DOI: 10.1016/j.bios.2015.09.038
- [22] Shen, L-L., Zhang, G-R., Venter, T., Biesalski, M., J.M.Etzold, B. (2018) Towards best practices for improving paper-based microfluidic fuel cells. *Electrochimica Acta*, Volume 298, 1 March 2019, Pages 389-399.
DOI: 10.1016/j.electacta.2018.12.077
- [23] J.L. Osborn, B. Lutz, E. Fu, P. Kauffman, D.Y. Stevens, P. Yager Microfluidics without pumps: reinventing the T-sensor and H-filter in paper networks *Lab Chip*, 10 (20) (2010), pp. 2659-2665
- [24] https://www.engineeringtoolbox.com/evaporation-water-surface-d_690.html
Equació empírica d'evaporació.
- [25] Brownson, Dale A. C., Banks, Craig E. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer-Verlag London, Springer-Verlag London Ltd., 2014.
DOI: 10.1007/978-1-4471-6428-9
- [26] Irkham, Watanabe, T., Fiorani, A., Valenti, G., Paolucci, F., Einaga, Y. (2016) Co-reactant-on-Demand ECL: Electrogenenerated Chemiluminescence by the in Situ Production of $S_2O_8^{2-}$ at Boron-Doped Diamond Electrodes *J. Am. Chem. Soc.*

2016, 138, 48, 15636–15641 Publication Date: November 4, 2016

DOI: 10.1021/jacs.6b09020

- [27] Claudia W. Narváez Villarrubia, Carolin Lau, Gustavo P.M.K. Ciniciato, Sergio O. Garcia, Scott S. Sibbett, Dimitar N. Petsev, Sofia Babanova, Gautam Gupta, Plamen Atanasov, 2014. Practical electricity generation from a paper based biofuel cell powered by glucose in ubiquitous liquids, *Electrochemistry Communications*, Volume 45, Pages 44-47, ISSN 1388-2481
DOI: 10.1016/j.elecom.2014.05.010.

- [28] https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Final%20report_E%20C%20S.pdf
BIO Intelligence Service (2013), Equivalent conditions for waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling operations taking place outside the European Union, Final Report prepared for. European Commission – DG Environment

- [29] <https://cen.acs.org/materials/energy-storage/time-serious-recycling-lithium/97/i28>

- [30] Marcet, X., Marcet, M., Vergés, F., (2018) Què és l'economia circular i perquè és important pel territori. Papers del Pacte Industrial, P4, Associació Pacte Industrial de la Regió Metropolitana de Barcelona
ISSN edició electrònica: 2385-7846

- [31] Doucette, J., Dayaneni, G., (2005) System Error: Toxic tech poisoning people and planet. A resource for student activism on environmental, labor and human rights problems associated with the high-tech industry, Silicon Valley Toxics Coalition, December, 2005.

- [32] <http://cabestisrl.com.ar/CABESTI srl/02.informestecnicos.02.htm> Informes Técnicos 002, CABESTI S.R.L.

- [33] Zhang, Y., Zhang, L., Cui, K., Ge, S., Cheng, X., Yan, M., Yu, J., Liu, H., Flexible Electronics Based on Micro/Nanostructured Paper, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1801588.
DOI: 10.1002/adma.201801588

- [34] Yao, B., Zhang, J., Kou, T. Y., Song, Y., Liu, T. Y., Li, Y., Paper-Based Electrodes for Flexible Energy Storage Devices, *Adv. Sci.* 2017, 4, 1700107.
DOI: 10.1002/advs.201700107

- [35] <https://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/Published%20Supporting%20Study%20Evaluation.pdf>

[36] https://www.wikiwand.com/es/An%C3%A1lisis_volum%C3%A9trico

Índex de figures

1.1	Dissenys de les bateries primàries portables orgàniques basades en paper desenvolupades pel grup de recerca SPEED. Font: Esquivel <i>et al.</i> [9,10].	3
2.1	Esquema de les forces que intervenen en el flux capil·lar en una tira de medi porós [21].	7
2.2	Els tres tipus de voltamperometries cícliques (CV) corresponents segons el tipus de reacció estudiada. Inset: la forma de la senyal d'escombratge de potencial aplicada en la tècnica de CV.	11
2.3	Voltamperometries lineals de les espècies redox amb els corresponents electròlits utilitzades en aquests treball, on Q_a és l'espècie anòdica i Q_c l'espècie catòdica.	12
3.1	Esquema del disseny de la plataforma bicanal.	14
3.2	Fotografia dels muntatges experimentals de les plataformes de proves de la bateria de flux: a) Monocanals; b) Bicanals.	16
3.3	Fotografia de la cel·la electroquímica.	17
4.1	Comparació dels fluxos per evaporació de les plataformes monocanal (M2C H) i bicanal (B2C H), dues cares i horitzontals.	19
4.2	(a) Comparació dels fluxos per evaporació de les plataformes Monocanal 2 Cares Horitzontal (M2C H) i Monocanal 2 Cares Vertical (M2C V) junt amb les Monocanal 1 Cara de Control (M1C Control); (b) Comparació del tipus d'evaporació entre el colorant i les espècies redox en els seus electròlits corresponents, H_2BQS en KOH i pBQ en $C_2H_4O_4$	20
4.3	Fluxos mitjans, teòrics i experimentals (Exp.), junt amb la proporció entre Exp./Teòric, per a cada repetició.	22
4.4	Potències de la bateria amb diferents ponts salins: a) Primer ús i absorbent; b) Mitjana del reemplaç consecutiu de $n = 3$ absorbents.	23
4.5	Les potències puntuals dels diferents ponts salins a l'inici de l'evaporació i a les últimes 4 hores.	24
4.6	Les CP dels diferents ponts salins durant l'evaporació.	25

4.7	I_{Pic} de cada CV realitzada de les espècies temporalment.	26
A.1	Esquema de l'economia circular. Font: Papers del Pacte Industrial, P4 [30].	31
B.1	Bateria funcional per evaporació, foto real del dispositiu.	33
C.1	Esquema d'una corba de polarització d'una bateria: P_0 és el potencial termodinàmic teòric; (a) les pèrdues per fuga; (b) les pèrdues per activació; (c) les pèrdues òhmiques; (d) les pèrdua total de potencial; (e) les pèrdues per transferència de matèria. Font: <i>Elaboració pròpia</i>	36
D.1	Procés intern del muntatge de la bateria; el del monocanal n'és anàleg.	37
E.1	CV d'evolució temporal de les espècies redox A H_2BQS ; B pBQ	40
F.1	Condicions ambientals i fluxos instantanis, teòrics <i>vs.</i> experimentals (exp.), amb la setmana, i dia dins de la setmana, duts a terme.	41
F.2	Fluxos instantanis, teòrics <i>vs.</i> experimentals (exp.).	42
G.1	(a) La CP de 4h a $100\mu A$; (b) Corba de valoració de l'àcid oxàlic en KOH. Font [36].	43

Declaració d'autoria del Treball de Grau

Jo, Carles Tortosa Valdés, amb Document Nacional d'Identitat 53293655X, i estudiant del Grau en Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, en relació amb la memòria del treball de final de Grau presentada per a la seva defensa i avaluació durant la convocatòria d'octubre del curs 2019-2020, declara que

- El document presentat és original i ha estat realitzat per la seva persona.
- El treball s'ha dut a terme principalment amb l'objectiu d'avaluar l'assignatura de treball de grau en física en la UAB, i no s'ha presentat prèviament per ser qualificat en l'avaluació de cap altra assignatura ni en aquesta ni en cap altra universitat.
- En el cas de continguts de treballs publicat per terceres persones, l'autoria està clarament atribuïda, citant les fonts degudament.
- En el casos en els que el meu treball s'ha realitzat en col·laboració amb altres investigadors i/o estudiants, es declara amb exactitud quines contribucions es deriven del treball de tercers i quines es deriven de la meva contribució.
- A l'excepció del punts esmentat anteriorment, el treball presentat és de la meva autoria.

Signat:

Bellaterra, 25 de setembre de 2020.

Declaració d'extensió del Treball de Grau

Jo, Carles Tortosa Valdés, amb Document Nacional d'Identitat 53293655X, i estudiant del Grau en Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, en relació amb la memòria del treball de final de Grau presentada pera a la seva defensa i avaluació durant la convocatòria d'octubre del curs 2019-2020, declara que:

- El nombre total de paraules (segons comptatge proposat) incloses en les seccions des de la introducció a les conclusions és de 7198 paraules
- El nombre total de figures és de 14.

En total el document, comptabilitza:

$$7198 + 14 \times 200 = 7198 + 2800 = 9998$$

Que compleix amb la normativa al ser inferior a 10000.

Signat:

Bellaterra, 25 de setembre de 2020.